

N° D'ORDRE :

206

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES MODIANO

1^{re} THÈSE. — LES FORMES TAUTOMÈRES DE LA CAMPHOQUINONE EN SOLUTION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 mai 1954 devant la Commission d'examen.

MM. M. PRETTRE.... *Président.*

R. PARIS..... }
J. JANIN..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1955

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **MODIANO.**

Prénom : **Jacques.**

Date de la soutenance : 21 mai 1954.

Numéro d'ordre : 206.

MODIANO (Jacques). — Les formes tautomères de la camphoquinone en solution. *Paris*, Masson, 1955. In-8°, 52 p., 26 fig.

Th. Sc. Phys., Lyon, 1954. N° 206.

MODIANO (Jacques). — Les formes tautomères de la camphoquinone en solution. *Paris*, Masson, 1955. In-8°, 52 p., 26 fig.

Th. Sc. Phys., Lyon, 1954. N° 206.

MODIANO (Jacques). — Les formes tautomères de la camphoquinone en solution. *Paris*, Masson, 1955. In-8°, 52 p., 26 fig.

Th. Sc. Phys., Lyon, 1954. N° 206.

MODIANO (Jacques). — Les formes tautomères de la camphoquinone en solution. *Paris*, Masson, 1955. In-8°, 52 p., 26 fig.

Th. Sc. Phys., Lyon, 1954. N° 206.

N° D'ORDRE :

206

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES MODIANO

1^{re} THÈSE. — LES FORMES TAUTOMÈRES DE LA CAMPHOQUINONE EN SOLUTION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 mai 1954 devant la Commission d'examen.

MM. M. PRETTRE.... *Président.*

R. PARIS..... }
J. JANIN..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1955

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON, O. *,  I., +, Méd. Résistance.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, C. *,  I., Membre de l'Institut.

DULAC, O. *,  I.

VANEY, *,  I., +.

MEUNIER L., O. *,  I.

MM. SIRE, *,  I., +.

FROMAGEOT,  I.

LOCQUIN, *,  I., Correspondant de l'Institut.

DE LARAMBERGUE,  A.

Doyen

M. DOUIN, O. *,  I.

Assesseur

M. EYRAUD, *,  I

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, O. *,  I., +, M. R.	Minéralogie.
DOUIN, O. *,  I.	Botanique.
SOLLAUD, *,  I.	Zoologie.
DEJARDIN, O. *,  I.	Physique générale.
EYRAUD, *,  I.	Calcul différentiel et intégral.
THIBAUD,  I.	Physique atomique.
THORAL,  I.	Géologie.
DOEUVRE,  I.	Chimie organique.
CORDIER, *,  I., +, M. R., 	Physiologie.
KÜHNER,  I.	Botanique.
PRETTE, *,  I.	Chimie industrielle.
AUMÉRAS,  I.	Chimie.
COURTY,  A.	Chimie-Physique.
PARIS	Chimie minérale.
MALECOT,  A.	Mécanique rationnelle.
COLONGE,  A.	Chimie.
BERNARD,  A.	Physique.
VIRET, *,  I.	Géologie.
MEUNIER P.,  I.	Chimie biologique.
JANIN	Physique.

Maître de Conférences honoraire

M. MOURIER DES GAYETS,  I., Chevalier du Mérite Agricole.

Maîtres de conférences

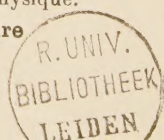
MM. MOUSSA	Physique.
NIGON	Zoologie.
MENTZER	Chimie biologique.
WAUTIER	Zoologie.
BRACONNIER	Mathématiques.
CUEILLERON	Chimie.
SCHNELL	Botanique.

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY, *,  I.	Astronomie et Physique supérieure.
PIERRON,  A.	Chimie.
GARRIGUES,  A.	Botanique.
M ^{me} FIASSON	Zoologie.
MM. GAUTHIER (H.)	Géologie.
MESNARD	Physique.
PENNANEACH	Mathématiques.
GAUTHIER (J.)	Chimie.
STRIFFLING	Météorologie.
PELLETIER	Géologie.
MAZENOT	Géologie.
MURET	Botanique.
FIASSON	Zoologie.
TRANCHAT	Physique.

M. ROUX,  I.

Secrétaire



A MON MAÎTRE

MONSIEUR JEAN-CHARLES PARIAUD

Directeur du Laboratoire de Chimie-Physique
de la Faculté Catholique des Sciences de Lyon
Chargé de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique

A MES PARENTS

*Témoignage de très affectueuse
et respectueuse reconnaissance*

A MA FEMME

Témoignage de ma profonde affection



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553211_0054

A MES ENFANTS PHILIPPE ET THIERRY

A MA FAMILLE

A MONSIEUR L. CLÉMENT

Président Directeur-Général de la Société CLÉMENT-RIVIÈRE

Hommage de respectueuse gratitude

A MONSIEUR LE DIRECTEUR

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté Catholique des Sciences de Lyon, sous la direction de M. Jean-Charles Pariaud.

C'est pour moi un agréable devoir d'exprimer à mon Maître toute ma reconnaissance pour la sollicitude morale et matérielle qu'il m'a toujours témoignée. L'attention constante qu'il a manifestée pour mes travaux et les conseils judicieux qu'il m'a apportés m'ont été particulièrement précieux.

Je prie M. le Doyen Chapas, Directeur de l'Institut de Chimie Industrielle de la Faculté Catholique des Sciences de Lyon, et mes professeurs MM. Ratelade, Ricard, Guillermet et Charmetant de bien vouloir trouver ici l'hommage de ma profonde reconnaissance.

Je prie également MM. les Professeurs Prettre, Directeur de l'École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, Paris et Janin, de bien vouloir agréer l'expression de ma vive reconnaissance pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de faire partie du jury.

LES FORMES TAUTOMÈRES DE LA CAMPHOQUINONE EN SOLUTION

Par J. MODIANO

INTRODUCTION

Peu de corps en solution présentent des propriétés idéales, c'est-à-dire que peu de molécules se comportent de la même manière lorsqu'elles sont seules ou en présence d'une autre espèce.

La structure des molécules cétoniques ou dicétoniques en solution a déjà tenté nombre de nos prédécesseurs. En particulier, les molécules de solvants polaires possèdent un champ de forces électrostatiques dont l'influence sur les groupements carbonyle, eux-mêmes polaires, est susceptible de perturber leur structure initiale. Les cétones présentent quelquefois des réarrangements moléculaires par tautomérisation cétoénolique. Les chercheurs attirés par les phénomènes en solution seront donc facilement orientés vers ce genre de molécules.

Si un grand nombre de techniques physiques sont utilisables dans les cas généraux, il faut y ajouter toutes celles attachées aux propriétés optiques, utilisables dans le cas des molécules actives.

La camphoquinone est une dicétone- α qu'il est facile de préparer à partir du camphre; elle doit à ses deux fonctions carbonyle en 1-2 une grande réactivité. Elle se rapproche ainsi des aldéhydes. D'autre part, elle possède un atome d'hydrogène en position 4, rendu mobile par sa liaison à un carbone tertiaire, et par la présence, dans son entourage immédiat, des groupements carbonyle.

Quelques rares données bibliographiques ⁽¹⁾ lui confèrent un pouvoir rotatoire :

$$\begin{aligned} \rho_D &= -105^\circ && \text{dans le benzène,} \\ &= -105^\circ && \text{dans le chloroforme, mais seulement} \\ &= -50.6 && \text{dans le méthanol.} \end{aligned}$$

(¹) ARMSTRONG et ROBERTSON, *J. Chem. Soc.*, 1905, 87, 1272.

Cette première constatation rendait la camphoquinone attachante à celui préoccupé des structures en solution.

Les données polarimétriques ont été complétées par l'étude de la dispersion optique permettant d'établir le diagramme de Darrois révélateur de la complexité du système étudié.

La spectroscopie ultra-violette et visible a confirmé les résultats polarimétriques et a permis d'avancer de nouvelles hypothèses.

On comptait d'autre part sur la spectroscopie infrarouge pour éclaircir la nature de la transformation structurale.

La polarographie, les spectres de rayons X, la conductimétrie ont donné chacun quelques indications, ce qui a permis de recouper toutes les hypothèses faites dans chaque cas.

Le présent travail est divisé comme suit :

Chapitre premier. — Solutions de camphoquinone dans l'éthanol anhydre et aqueux.

Chapitre II. — Essais de déplacement de l'équilibre vers la forme non cétonique.

Chapitre III. — Mutarotation observée pour d'autres alcools.

Chapitre IV. — Solutions de camphoquinone dans divers solvants organiques.

Chapitre V. — Réduction de la camphoquinone.

Chapitre VI. — Essais de dosage de la forme énolique.

Conclusion.

Tous les solvants employés sont purifiés selon les méthodes proposées par le Bureau International des Etalons Physico-chimiques. Les tolérances admises sont 0°05 C sur le point d'ébullition, et 0,0002 unités sur les densités et indices de réfraction.

La camphoquinone a été préparée suivant la méthode décrite en 1934 par J. Allard ⁽²⁾ et par divers auteurs ⁽³⁾ ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾. On oxyde le camphre par l'anhydride sélénieux. L'oxygène se fixe en α du groupement CO. Les aiguilles jaunes obtenues fondent à $199^{\circ}5 \pm 0^{\circ}1$ C. Aucun dosage de cette dicétone n'est indiqué dans la littérature. Divers essais m'ont conduit à adopter un dosage direct au bisulfite, en suivant la réaction par conductimétrie. Le dosage se fait à 0° C, dans une cellule de 50 cm³ de capacité. La solution est agitée mécaniquement. Le sulfite acide est ajouté à l'aide d'une burette de 8 cm³ au quarantième de centimètre cube. Le dosage dure 2 heures environ, car le dérivé bisulfitique ne se forme pas instantanément. C'est un précipité blanc.

La variation de conductibilité avec la quantité de bisulfite ajouté se

⁽²⁾ J. ALLARD, *Bull. Inst. du Pin*, 1934, 127.

⁽³⁾ W. C. EVANS, J. M. RIDGIN et J. SIMONSEN, *J. Chem. Soc.*, 1934, 137.

⁽⁴⁾ H. RUPE et A. TOMMASI, *Helv. Chim. Acta*, 1937, 204, 1081.

⁽⁵⁾ J. VENE, *C. R.*, 1943, 216, 772.

traduit par deux segments de droite faisant entre eux un angle de 160° environ. On peut ainsi doser des solutions 0,15 à 0,25 molaire de camphoquinone avec une erreur inférieure à 1 p. 100.

CHAPITRE PREMIER

Solutions de camphoquinone dans l'éthanol anhydre et aqueux.

Les alcools sont des liquides fortement polaires qui manifestent une grande réactivité vis-à-vis des molécules cétoniques.

Ils sont, d'autre part, fortement associés à l'état liquide. L'introduction d'une molécule polaire telle que la camphoquinone perturbe certainement cette association.

Propriétés optiques. — Le pouvoir rotatoire d'un composé, déterminé pour une seule radiation, ne peut rendre compte de l'état d'une solution. Il est nécessaire d'utiliser au moins deux radiations. E. Darmois⁽⁶⁾ a en effet montré que l'on peut établir un diagramme caractéristique du système de deux constituants optiquement actifs. L'établissement de ce diagramme permet de vérifier, dans une solution d'un corps pur, la présence de tout corps actif étranger. On peut connaître ainsi le comportement d'un composé actif au cours d'une transformation.

Les longueurs d'onde des raies généralement employées sont : $5893 \text{ \AA}$ (sodium) et $5460 \text{ \AA}$ (mercure). La radiation $4360 \text{ \AA}$ du mercure ne peut être employée en raison de l'absorption intense de la camphoquinone dans cette région.

Deux lampes, à vapeurs de sodium et de mercure, ont été utilisées. Les polarimètres sont du type Laurent ; l'un des deux polarimètres a subi une transformation permettant l'utilisation d'une longueur d'onde quelconque : la lame demi-onde a été remplacée par deux lames semi-circulaires en quartz, accolées, d'épaisseur légèrement différente. Ce dispositif a été décrit par Poynting⁽⁷⁾. Une enceinte thermostatique à air maintient la température constante à $\pm 0,1^\circ \text{C}$.

Les tubes polarimétriques en verre pyrex à fenêtres soudées possèdent une tubulure latérale pour l'introduction de la solution.

Solutions dans l'éthanol anhydre. — La camphoquinone est peu soluble dans l'éthanol. Les pointés ont été faits à deux températures

(6) E. DARMOIS, *Ann. Chim. et Phys.*, 1911, 22, 247.

(7) J. H. POYNTING, *Phil. Mag.*, 1880, 10, 18.

différentes 20°C et 32°C . Dans tous les cas, le pouvoir rotatoire varie avec le temps; sa valeur absolue diminue. Cette variation dure environ 24 heures.

La bande d'absorption de la camphoquinone, située à $4\,680\text{ \AA}$, cause une dispersion anormale ⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾.

D'autre part, le pouvoir rotatoire, à l'équilibre, varie avec la concentration. La courbe obtenue passe par un minimum, en valeur absolue, dont la position est indépendante de la longueur d'onde utilisée, ainsi que de la température (fig. 1). Les densités de ces solutions ne présentent pas d'anomalie.

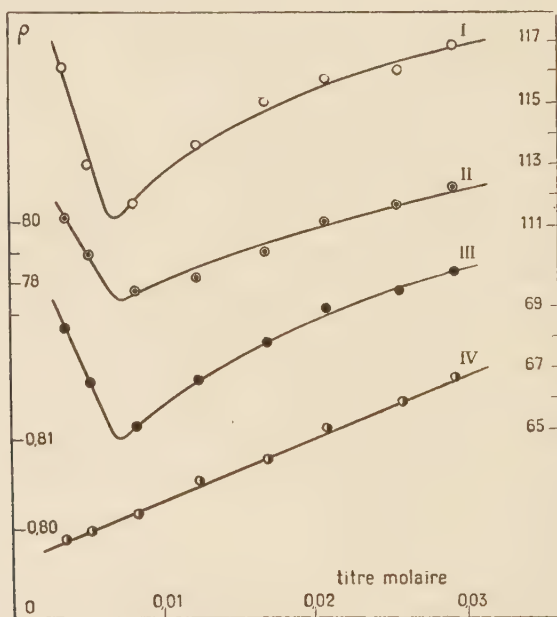


Fig. 1.

- Pouvoirs rotatoires ($5\,460\text{ \AA}$, 20°C)
- ⊙ Pouvoirs rotatoires ($5\,893\text{ \AA}$, 32°C)
- Pouvoirs rotatoires ($5\,893\text{ \AA}$, 20°C)
- ⊙ Densités d_4^{12} .

L'écart entre les pouvoirs rotatoires à 20°C et à 32°C est considérable. Un accroissement de température rapproche la valeur du pouvoir rotatoire de celle observée au début de la mutarotation.

⁽⁸⁾ N. VEDENEVA, *Ann. Physik*, 1923, 72, 122-140.

⁽⁹⁾ T. M. LOWRY et H. K. GORE, *Proc. Royal Soc.*, 1932, A 135, 13-22.

⁽¹⁰⁾ T. M. LOWRY et J. CUTTER, *J. Chem. Soc.*, 1925, 127, 604.

NATURE THERMODYNAMIQUE DE LA MUTAROTATION. — Toutes les courbes exprimant la variation du pouvoir rotatoire avec le temps traduisent une réaction du premier ordre.

Soient :

- ρ_a pouvoir rotatoire initial,
- ρ_b pouvoir rotatoire du produit de la réaction,
- ρ_x pouvoir rotatoire au temps t ,
- ρ_e pouvoir rotatoire à l'équilibre,
- x quantité de camphoquinone transformée au temps t ,
- k_1 constante de vitesse de la réaction $Cq \rightarrow Z$.
- k_2 constante de vitesse de la réaction $Z \rightarrow Cq$.

L'équation différentielle de la marche de la réaction s'écrit :

$$\frac{d\rho}{dt} = k_1(\rho_a - x\rho_a + x\rho_b) - k_2(x\rho_a - x\rho_b).$$

Un calcul classique conduit à :

$$K = (k_1 + k_2) = \frac{2,303}{t} \log_{10} \frac{\rho_a - \rho_e}{\rho_x - \rho_e}.$$

La variation de l'expression $\log \frac{\rho_a - \rho_e}{\rho_x - \rho_e}$ avec le temps se traduit graphiquement par une droite passant par l'origine, dont la pente est la constante K cherchée. Pour différentes concentrations en camphoquinone, cette valeur est en moyenne égale à 12.10^{-5} lorsqu'on exprime t en secondes et qu'on utilise les logarithmes décimaux.

Solutions dans l'éthanol aqueux. — Lorsque les mêmes expériences sont reprises en utilisant comme solvant l'éthanol aqueux, le même phénomène de mutarotation apparaît. Une étude approfondie du système camphoquinone-éthanol-eau s'imposait, un troisième constituant pouvant modifier le phénomène. De telles mesures pourraient mettre en lumière la cause de la mutarotation observée.

Douze solutions furent préparées de la manière suivante :

A un poids toujours constant de camphoquinone : 0,800 g, on ajoute des quantités d'eau variables et complète à 15 cm³ avec de l'éthanol absolu en fiole picnométrique. Le rapport $\frac{V}{M}$ qui intervient dans le calcul du pouvoir rotatoire est ainsi conservé pour chaque solution. Le titre molaire du mélange eau-alcool varie alors de 0 pour l'éthanol anhydre à 0,4760 pour la solution la plus riche en eau. Au-delà de cette valeur, la camphoquinone précipite.

La mutarotation se traduit par deux séries de douze courbes. Certaines d'entre elles sont très voisines et il est impossible de les représenter toutes sur un même graphique. Aussi sur les figures 2 et 3 ne trouvera-t-on que deux réseaux de huit courbes.

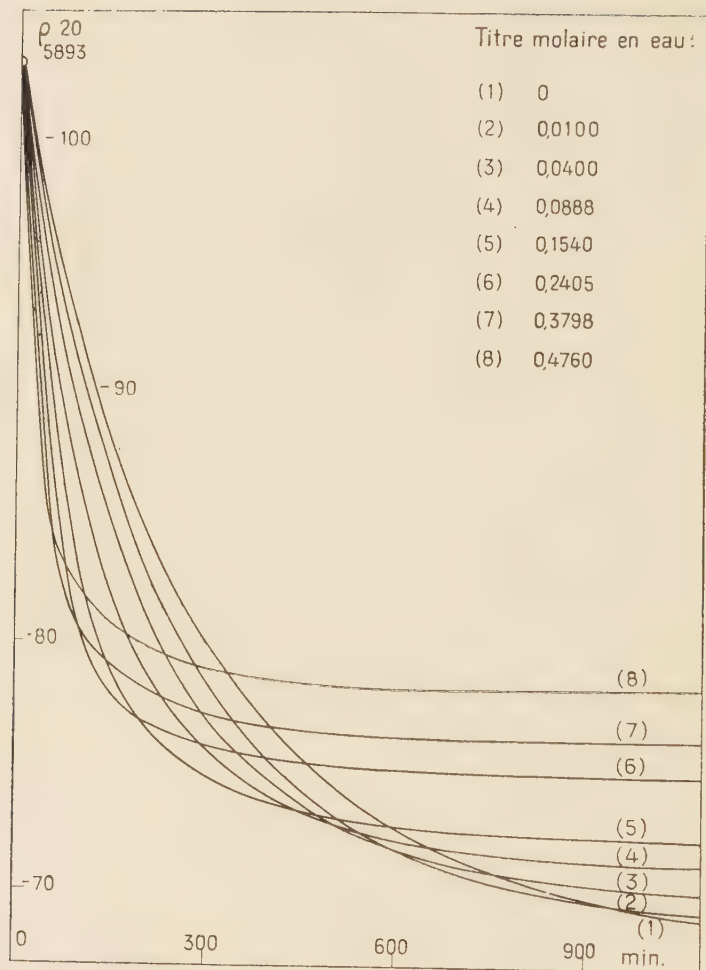


Fig. 2. — Mutarotation des solutions camphoquinone-éthanol-eau.

— L'extrapolation à l'origine du temps de toutes les courbes obtenues pour une même longueur d'onde semble conduire à un point commun.

— La valeur absolue du pouvoir rotatoire à l'équilibre, ainsi que la constante de vitesse, croissent avec le titre en eau.

— Lorsqu'on représente la variation du pouvoir rotatoire à l'équilibre avec la concentration en eau, on obtient, pour chaque longueur d'onde, une courbe régulière (fig. 4).

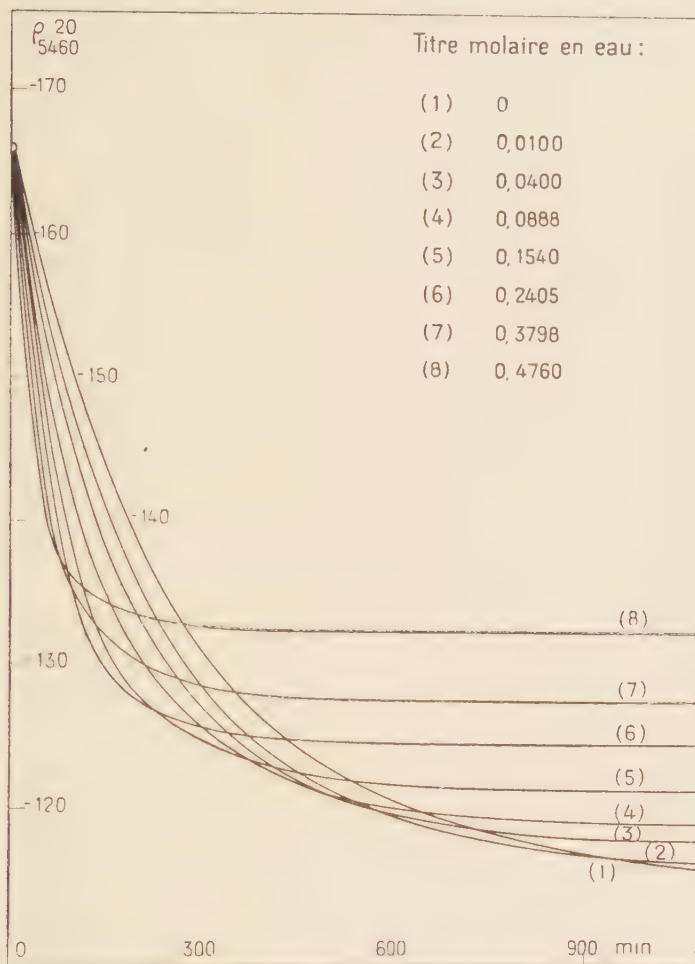


Fig. 3. — Mutarotation des solutions camphoquinone-éthanol-eau.

On n'observe aucune variation d'indice ou de densité entre le début et la fin de la mutarotation.

ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME DE DARMOIS — Considérons deux ordonnées correspondant aux deux longueurs d'onde $5893 \text{ \AA}$ et $5460 \text{ \AA}$. Portons sur chacune d'elles les pouvoirs rotatoires déterminés précédemment, et joignons les valeurs correspondantes (pour une même solution, temps de mutarotation égaux).

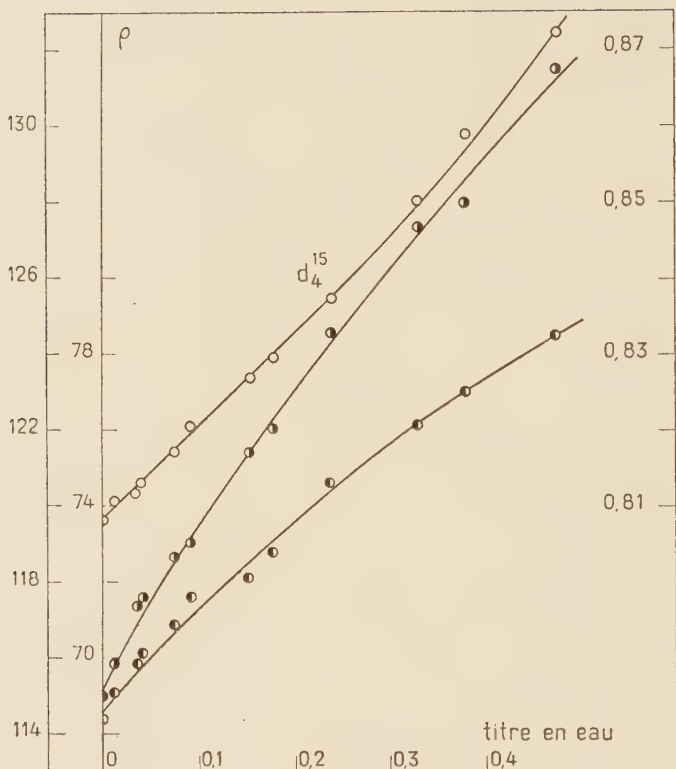


Fig. 4. — Pouvoirs rotatoires à l'équilibre et densités des solutions camphoquinone-éthanol-eau.

● $\lambda = 5460 \text{ \AA}$

● $\lambda = 5893 \text{ \AA}$

On obtient un faisceau de droites concourantes (fig. 5). Les coordonnées du point de rencontre ainsi défini sont :

$$4500 \text{ \AA} \text{ et } +35^\circ.$$

L'interprétation de ce diagramme permet de tirer plusieurs conclusions :

1) Il n'existe qu'un seul composé autre que la camphoquinone dans l'alcool ou le solvant binaire eau-alcool.

2) Le corps formé est doué de pouvoir rotatoire.

En effet, il ne peut y avoir racémisation de la camphoquinone. Le point de rencontre du faisceau se trouverait alors sur l'axe des abscisses ; de plus l'équilibre dépend de la température.

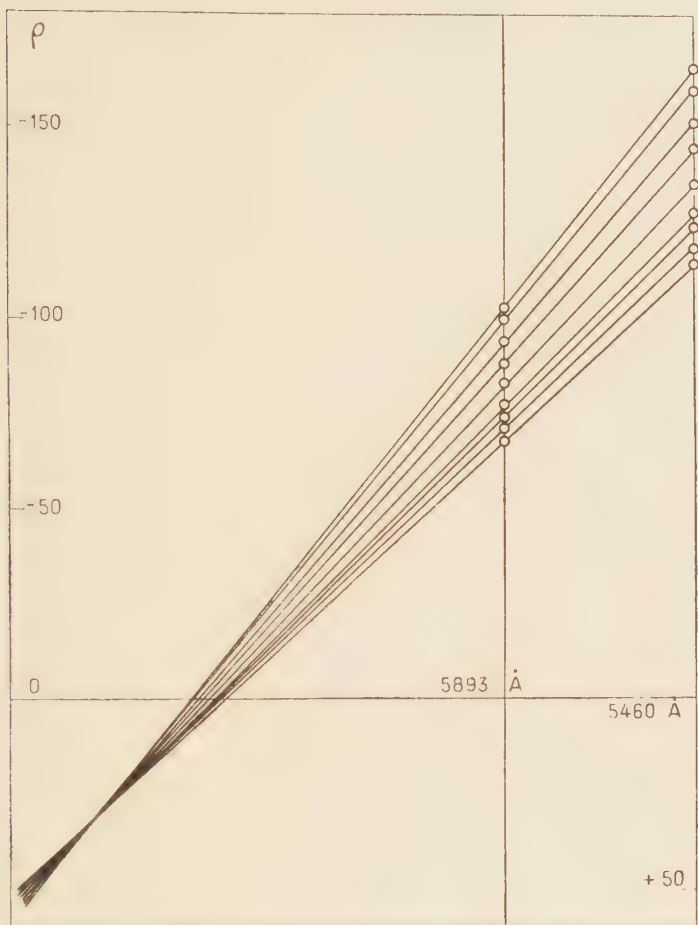


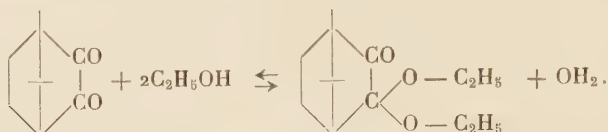
Fig. 5. — Diagramme de Darbois.

3) Le produit formé est indépendant de la quantité d'eau introduite. A une température donnée, les molécules d'eau déplacent l'équilibre thermodynamique et augmentent la vitesse de mutarotation.

Essai d'interprétation. — Il semble que trois hypothèses puissent être avancées pour expliquer la mutarotation. Les deux premières font appel à des réactions bimoléculaire et trimoléculaire; l'expression cinétique de celles-ci restera une expression du premier ordre. Il

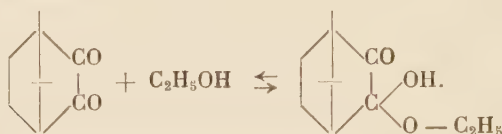
s'agit en effet de solutions diluées ; la concentration en alcool est suffisante pour être considérée comme constante.

Acétalisation :



Cette réaction fait apparaître une molécule d'eau, et on a vu que l'introduction d'eau dans le système camphoquinone-éthanol tendait à lui redonner son pouvoir rotatoire initial.

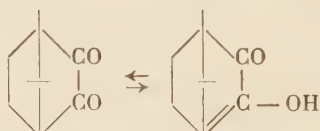
Semi-Acétalisation :



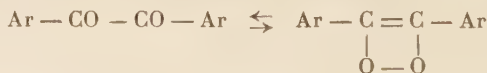
De tels composés n'ont jamais été isolés, sauf à l'état de sels métalliques ⁽¹¹⁾.

Tautomérisation de la molécule de camphoquinone. — Les travaux de H. Moureu ⁽¹²⁾ sur les dicétones- α ont montré la réelle énoélisation de ces composés. Certains énoles ont même été isolés.

Cette hypothèse, appliquée à la camphoquinone, conduirait à :



Il n'est pas inutile de signaler la tautomérisation conduisant à l'époxyde observée pour les composés du groupe du benzyle :



Acétal, semi-acétal, énoel ou époxyde de la camphoquinone seraient doués d'activité optique.

⁽¹¹⁾ A. VERLEY, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, 4, 41, 788.

⁽¹²⁾ H. MOUREU, *Ann. Chim.*, 1930, 14, 283.

Acétalisation. — Si la réaction d'acétalisation apparaît, elle est équilibrée. Il est donc possible de modifier cet équilibre par addition, ou élimination, d'un corps réagissant. Toutes les tentatives de déplacement d'équilibre par élimination de la molécule d'eau ont été vaines. De même, il n'a pas été possible, dans les mêmes conditions (solution alcoolique et à froid) d'hydrolyser l'acétal (J. Modiano et J. C. Pariaud) ⁽¹³⁾. D'autre part, une solution mixte de camphoquinone et d'acétal dans l'éthanol présente une mutarotation. Si l'on tient compte du pouvoir rotatoire propre de l'acétal, la quantité de campho-



Fig. 6. — Acétalisation de la camphoquinone.

quinone transformée est la même que celle déterminée pour une solution alcoolique identique de camphoquinone pure.

L'hypothèse de l'acétalisation a donc été rejetée.

L'acétal employé a été préparé suivant la méthode décrite par Mmes M. Bredt-Savelsberg et E. Bundt ⁽¹⁴⁾.

La grande différence des pouvoirs rotatoires de la camphoquinone et de son acétal (-100° et $+62^{\circ}$ environ) permet de suivre polarimétriquement la réaction. La figure 6 indique les résultats obtenus pour une solution préparée à l'aide de :

⁽¹³⁾ J. MODIANO et J. C. PARIAUD, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 642.

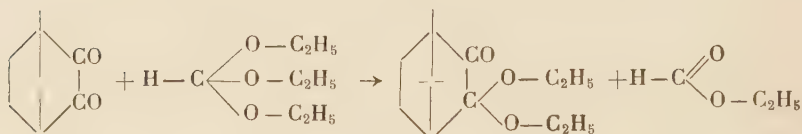
⁽¹⁴⁾ M. BREDT-SAVELSBERG et E. BUNDT, *J. für Prakt. Chem.*, 1931, 131, 29.

Camphoquinone	1,4260 g
Orthoformiate d'éthyle, fraîchement distillé	2,1147 g
Acide sulfurique	0,050 g
Ethanol absolu. Quantité nécessaire à compléter à v. =.	15,0 cm ³

Contrairement à l'opinion de certains auteurs, la réaction d'acétalisation n'est pas photo-accélérée. On trouve en effet la même vitesse de réaction pour deux essais dont l'un est conservé à l'obscurité et l'autre exposé à une lumière intense.

— La transformation est complète après 13 jours, alors que la littérature indique deux mois.

— La réaction est du deuxième ordre, satisfaisant l'équation :



En effet, la relation :

$$k = \frac{2,303}{t(C_1 - C_2)} \cdot \frac{C_2(C_1 - x)}{C_1(C_2 - x)}$$

est vérifiée, avec :

C_2 Concentration de la camphoquinone.

C_1 Concentration de l'orthoformiate d'éthyle.

x Quantité de camphoquinone transformée au temps t .

La constante de vitesse k est égale à $91 \pm 4,5 \cdot 10^{-5}$ si l'on exprime t en secondes, C_1 , C_2 et x en moles par litre.

Le pouvoir rotatoire de l'acétal dans la solution est :

$$\rho_{5893}^{21,5} = +6106.$$

En solution alcoolique, il est : $\rho_{5893}^{20} = +6200$.

Remarque : L'analyse polarimétrique a été faite à l'aide de la raie 5893 Å. La radiation 5460 Å n'est pas utilisable en raison de la forte coloration jaune brun que prend la solution en évolution, le maximum d'absorption se déplaçant vers le rouge. Il en est de même de la radiation 4360 Å.

Semi-acétalisation. — Dans le cas présent, une analyse thermique est inapplicable en raison de l'existence d'un équilibre variant avec la température. Par contre, il est possible d'appliquer la méthode des

variations continues, créée par G. Urbain et développée par P. Job ⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁶⁾ ⁽¹⁷⁾.

Deux propriétés physiques furent choisies, qui satisfont sensiblement aux conditions d'additivité requises.

MÉTHODE POLARIMÉTRIQUE. — Le benzène est utilisé comme solvant commun. En effet, le pouvoir rotatoire de la camphoquinone y est sensiblement indépendant de la concentration (fig. 18). La courbe donnant les pouvoirs rotatoires des solutions camphoquinone-benzène-éthanol se trouve au-dessous de celle représentant les pouvoirs rotatoires du système camphoquinone-benzène. Il n'y a pas mutarotation. L'écart maximum entre les deux courbes a lieu pour un titre molaire 0,18 en camphoquinone.

MÉTHODE CRYOSCOPIQUE. — Le même solvant est utilisé. On emploie un tube en pyrex de 1,6 cm de diamètre qui contient la solution à étudier, et un thermomètre au 1/100° de degré. Un agitateur hélicoïdal en alliage inoxydable entoure complètement le réservoir. Après refroidissement de ce tube au-dessous du point de fusion de la solution, on le porte dans un tube de 3 cm de diamètre contenu lui-même dans un tube de 5 cm de diamètre. Ces deux gaines d'air assurent un réchauffement convenable et régulier. L'agitation manuelle doit être uniforme. La température est notée toutes les 30 secondes. On observe par cette méthode des cassures très nettes. L'erreur est de l'ordre du 1/200° de degré.

Discussion. — S'il y avait formation d'un complexe entre la camphoquinone et l'éthanol, la courbe représentant la variation de l'abaissement cryoscopique avec le titre en camphoquinone devrait se trouver au-dessus de la droite théorique. Elle se trouve en fait au-dessous de celle-ci (fig. 7). Pour expliquer cette anomalie, il est possible d'avancer plusieurs hypothèses, dont les plus probables sont la dissociation de l'alcool lors de l'introduction d'une molécule polaire comme la camphoquinone et l'isomérisation de la camphoquinone en une autre molécule provoquant un abaissement cryoscopique plus important.

Tautomérisation. — Bien que l'existence d'un équilibre entre les deux formes de cette dicétone rende toute détermination thermique inexacte, il est possible de se rendre compte de la présence, auprès de la camphoquinone et de l'éthanol, d'un autre constituant.

Considérons le diagramme (fig. 8c) représentant le cas simple d'une insolubilité totale à l'état solide. Soit un mélange S, liquide.

⁽¹⁵⁾ G. URBAIN et P. JOB, *Soc. Chim. Physique*, 11 juin 1913.

⁽¹⁶⁾ G. URBAIN et E. CORNEC, *Bull. Soc. Chim.*, 1919, 25, 215.

⁽¹⁷⁾ P. JOB, *C. R.*, 1925, 180, 928; *Ann. Chim.*, 1928, 9, 113.

Le refroidissement provoque, en O, la cristallisation du corps A pur. Le point figuratif suit la nappe du liquidus jusqu'en P, de telle façon que la proportion de C et B reste constante. En P, il y a apparition de cristaux de B. Le système devient alors monovariant et suit la courbe E_3E , point eutectique où la cristallisation se termine par un dépôt simultané de A, B et C. La courbe d'analyse thermique présente alors une cassure à T_0 , une autre à T_P , puis un palier à T_E .

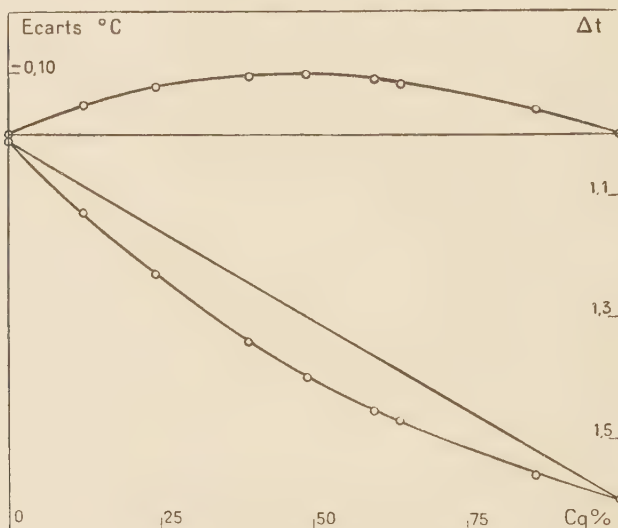


Fig. 7. — Méthode des variations continues (cryoscopie).

La solubilité de la camphoquinone dans l'éthanol étant très faible à la température ordinaire, il était nécessaire, pour augmenter le champ des concentrations, d'opérer à température plus élevée.

Le schéma de l'appareillage utilisé est donné dans la figure 8a. Le moteur M entraîne, à une vitesse convenable, le tube de mesure T équilibré par un contrepoids P. La tige motrice est maintenue à son extrémité dans un tube solidaire du bac chauffant, et coulisse à frottement doux dans un tube maintenu par trois colliers rigides. Le moteur entraîne également une poulie A en bois de diamètre important. Une couronne de laiton incomplète fixée sur celle-ci, et un balai B assurent un freinage périodique du système moteur. En effet, lorsque le balai est en contact avec la couronne, le moteur tourne. Lorsque B vient en contact avec le bois, le moteur s'arrête mais

l'énergie cinétique du système est suffisante pour que la vitesse de rotation de l'ensemble ne s'annule pas avant que le contact soit repris. Ce montage permet une bonne agitation des cristaux dans le tube T.

On opère de la manière suivante :

Les constituants, camphoquinone et éthanol, sont introduits dans le tube par une tubulure latérale qui est ensuite scellée. Après la mise en place à l'extrémité de la tige motrice, on remplit la gaine

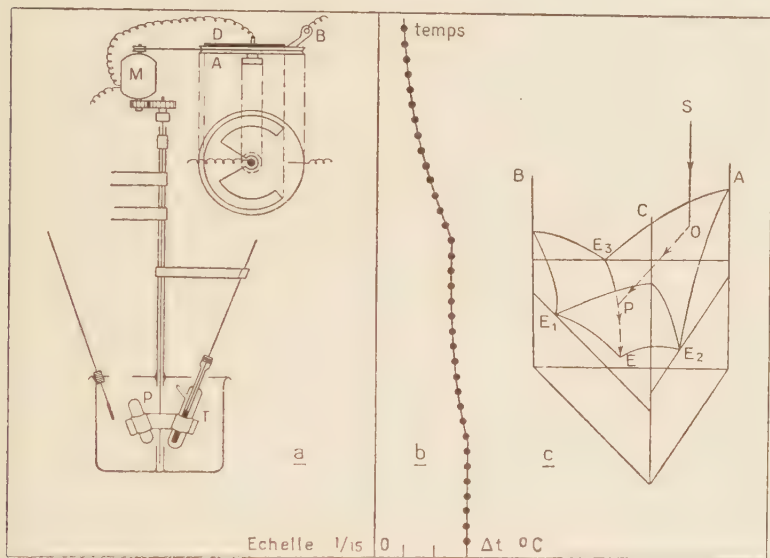
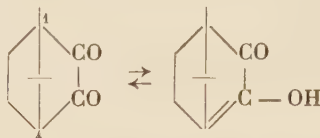


Fig. 8.

thermométrique avec du mercure et adapte le thermomètre. Le bac chauffant est rempli d'huile de vaseline dont la température s'élève régulièrement de 1° par minute ; la commande du moteur se fait au moyen d'un interrupteur et on lit, toutes les 30 secondes, les températures du bain et du système étudié. On peut alors tracer Δt en fonction du temps.

Ce montage a donné entière satisfaction, les irrégularités entre la chauffe du bain et du tube, ou leur refroidissement, étant nettement apparentes comme le révèle la figure 8b. Celle-ci montre qu'entre liquidus et solidus on observe deux cassures dans la courbe d'échauffement. Il y a donc un troisième constituant dans le mélange binaire préparé. Comme le système est équilibré, l'ordonnée des points singuliers est variable ; on ne peut tracer de courbe d'analyse thermique.

Une énoilisation peut avoir lieu par migration de l'atome d'hydrogène en position 4, suivant :



Le pouvoir rotatoire de la camphoquinone est dû à l'asymétrie du carbone en position 1. On a montré, dans le cas du camphre, que l'atome de carbone en position 4, bien qu'asymétrique, n'intervenait pas dans l'activité optique de la molécule.

Un composé de ce type doit présenter certaines propriétés qu'il est intéressant de comparer avec celles de la forme dicétonique.

Les solutions d'énol doivent être incolores, l'énol lui-même devant se présenter en cristaux blancs. Il y a en effet disparition du groupement chromophore —CO—CO— correspondant à une absorption dans la région violette du spectre visible. Il doit par contre présenter une ou plusieurs bandes d'absorption dans l'ultraviolet, comme le font les molécules dérivant du camphre. La dispersion anormale observée chez la camphoquinone pour les radiations $5\,893\text{ \AA}$ et $5\,460\text{ \AA}$, due à la proximité de la bande d'absorption, doit disparaître. La dispersion se rapprochera d'autant plus de la valeur théorique donnée par la loi de Biot, soit 1,16, que les longueurs d'onde utilisées sont plus éloignées de celle relative à la bande d'absorption. Dans le cas du camphre et de ses dérivés incolores, les valeurs sont comprises entre 1,20 et 1,30.

Le point commun à toutes les droites du diagramme de Darmais permet de déterminer les pouvoirs rotatoires limites du composé formé, en prenant les valeurs 1,20 et 1,30.

$$\text{Pour } \lambda = 5\,893\text{ \AA} : +60^\circ < \rho < +110^\circ.$$

$$\text{Pour } \lambda = 5\,460\text{ \AA} : +72^\circ < \rho < +143^\circ.$$

Spectroscopie des mélanges binaires camphoquinone-éthanol. — *Spectroscopie visible.* — Il existe quelques travaux relatifs aux spectres d'absorption de la camphoquinone en solution ⁽⁸⁾ ⁽¹⁸⁾ ⁽¹⁹⁾ ⁽²⁰⁾.

L'appareil utilisé est le spectrophotomètre Beckmann D. U. gradué entre $2\,000\text{ \AA}$ et $10\,000\text{ \AA}$.

La loi de Beer s'applique en tout point aux spectres de quatre solutions titrant de 3,53 à $24,03 \cdot 10^{-4}$ molaire, déterminés après 20 minutes

⁽¹⁸⁾ J. PURVIS, *J. Chem. Soc.*, 1923, 123, 2515.

⁽¹⁹⁾ T. M. LOWRY et H. S. FRENCH, *J. Chem. Soc.*, 1924, 125, 125.

⁽²⁰⁾ T. M. LOWRY et D. M. SIMPSON, *J. Chem. Soc.*, 1926, 129, 1156.

ou après 24 heures à 20° C. Ceci permet d'affirmer que le pourcentage de camphoquinone transformée est indépendant de la concentration de la solution.

L'absorption à l'origine de la mutarotation est supérieure à celle observée pour la même solution à l'équilibre. L'absorption du corps formé est donc inférieure à celle de la camphoquinone dans cette région. Si l'on suppose que cette molécule est transparente, il est possible de calculer la quantité de camphoquinone transformée (fig. 11). Elle est de 17 p. 100 entre le début et la fin de la mutarotation.

Spectroscopie ultraviolette. — Si l'accord est réalisé entre mes mesures et celles des auteurs cités, dans le visible, il n'en est plus de même dans l'ultraviolet.

L'allure générale du spectre obtenu pour les solutions alcooliques est la même que celle décrite par T. M. Lowry et H. S. French⁽¹⁹⁾. Cependant ces auteurs ne signalent pas les bandes de faible amplitude observées (fig. 12).

Les spectres des solutions alcooliques, dès la mise en solution et à l'équilibre, sont semblables. On retrouve en effet les mêmes petites bandes situées aux mêmes longueurs d'onde, mais on note, pour les solutions à l'équilibre, une diminution d'absorption entre 2 660 Å et 2 900 Å, et une augmentation entre 2 900 Å et 3 500 Å.

C'est entre 3 100 Å et 3 200 Å que l'écart entre les deux spectres est le plus grand. Il est probable que l'absorption due au composé formé se trouve dans cette région. Cette hypothèse est renforcée par le fait que la loi de Beer ne s'applique pas en général aux spectres obtenus dans l'ultraviolet. Jusqu'à un titre molaire $15 \cdot 10^{-4}$, la loi de proportionnalité est respectée en tout point. Au-dessus, les écarts deviennent de plus en plus importants. Ils sont positifs au-dessous de 3 100 Å, négatifs au-dessus de 3 200 Å. Seule la région 3 100 Å-3 200 Å vérifie la loi de Beer jusqu'à $32 \cdot 10^{-4}$ au moins.

Spectroscopie infrarouge. — Il ne semble pas que la littérature comporte de détermination des spectres infrarouges du camphre et de la camphoquinone. Les spectres infra-rouges de ces deux substances, dissoutes dans l'huile de vaseline, ont donc été déterminés entre 1 et 12 microns (fig. 20 et 21).

L'appareil employé est un spectrographe enregistreur Grubb and Parsons à simple faisceau.

Il est intéressant de signaler que l'introduction d'un — CO — en α du groupement carbonyle propre au camphre ne provoque pas de déplacement sensible de cette bande. Le coefficient moléculaire d'absorption de celle-ci est le même pour le camphre et la campho-

quinone. Une telle anomalie n'a pas été relevée dans la littérature. Cette constatation imprévue s'est imposée à nouveau dans la comparaison de deux solutions équimoléculaires de méthyl-éthyl-cétone et de diacétyle dans l'huile de vaseline. S'il y a un très léger déplacement de la bande CO ($0,02 \mu$), on ne note, par contre, aucune différence d'amplitude. L'apparition d'un deuxième groupement carbonyle dans les deux molécules de camphre et de méthyl-éthyl cétone donne donc en spectroscopie infra-rouge des résultats comparables.

Il serait souhaitable que de telles observations soient reprises systématiquement en vue de leur interprétation.

Les spectres du camphre et de la camphoquinone présentent peu d'analogie en dehors de la bande CO —. Mises à part les liaisons C—H et C — C de C — CH₃ les atomes possèdent peu de liberté de vibration. La faible amplitude des bandes observées trouve probablement sa cause dans ce manque de liberté.

Il n'a pas été possible de se servir des spectres infrarouges pour suivre la mutarotation des solutions alcooliques. En effet, les bandes caractéristiques de C=O, de C—OH et de C=C auraient dû servir de base à une telle détermination. On a remarqué que la bande C=O ne subissait aucune modification aussi bien de fréquence que d'amplitude. En ce qui concerne la bande C—OH qui apparaîtrait dans une forme éolique, elle serait masquée par l'absorption sélective propre à l'éthanol solvant, d'autant plus que la concentration est petite.

CHAPITRE II

Essais de déplacement de l'équilibre vers la forme non cétonique.

Les résultats obtenus jusqu'ici n'ont jamais contredit l'hypothèse d'énolisation, mais aucune preuve formelle n'est venue la confirmer. Un déplacement de l'équilibre vers la forme tautomère donnerait de précieuses indications sur la nature du phénomène.

C'est en général dans les milieux alcalins que les cétones s'énolisent le plus facilement ⁽²¹⁾ ⁽²²⁾ ⁽¹²⁾.

Lorsqu'on ajoute une solution aqueuse concentrée de soude à une solution alcoolique de camphoquinone, celle-ci se décolore. La solution devient pratiquement incolore si l'on ajoute une grande quantité

⁽²¹⁾ G. RUMEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1924 [4], 35, 762.

⁽²²⁾ J. DECOMBE, *Ann. Chim.*, 1932 [10], 18. 81.

de cette base. Par chauffage, la coloration réapparaît ; elle disparaît à nouveau au cours du refroidissement. Si la solution alcoolique de camphoquinone est saturée, la décoloration est suivie d'une précipitation abondante de cristaux blancs. Ces cristaux peuvent être isolés après filtration sur un creuset en verre fritté et lavage avec de la soude aqueuse à 15 p. 100 afin d'éliminer complètement l'alcool. Ils se recolorent immédiatement en jaune sous l'action de l'eau et lentement sous l'effet du gaz carbonique. Dans tous les solvants leur solution est jaune, sauf si une base forte est présente à une teneur supérieure à 15 p. 100. On essore donc sous vide, à l'abri de CO_2 , puis termine le séchage dans un dessiccateur. Il n'est pas possible de dessécher complètement le produit. Au-dessous d'une teneur en eau de 5 p. 100, les cristaux jaunissent.

Le précipité peut être formé d'énolate de sodium ou d'une forme tautomère ayant adsorbé de la soude ou du carbonate. Dans une fiole jaugée de 15 cm^3 on introduit 5 cm^3 de soude aqueuse 5N, puis une solution chaude de concentration connue en camphoquinone (environ 1 g) dans l'éthanol à 95°. On obtient un précipité blanc abondant. Après refroidissement, on amène au trait avec de l'alcool et agite énergiquement. On filtre et fait un dosage de soude sur 5 cm^3 du filtrat. Après correction de volume nécessitée par la présence du précipité, il est possible de calculer la quantité de soude qui a disparu. Elle correspond sensiblement à l'énolate de sodium.

La camphoquinone qu'on peut régénérer par hydrolyse des cristaux blancs fond à 199°5 et est douée du même pouvoir rotatoire que la camphoquinone initiale. Le corps récupéré n'est donc pas racémisé.

Il restait à vérifier que le composé obtenu par addition de soude est le même que celui dont on a vérifié l'existence dans l'éthanol.

Méthode polarimétrique. — La méthode déjà décrite a été utilisée pour les solutions quaternaires camphoquinone-éthanol-eau-soude.

A 0,384 g de camphoquinone, on ajoute des quantités croissantes de lessive de soude à 17,5 p. 100 et complète à 15 cm^3 avec de l'éthanol anhydre.

La solution se décolore en même temps que diminue la valeur absolue de la rotation, puis les valeurs négatives s'annulent pour devenir positives (fig. 9).

Le diagramme de Darmois, obtenu à l'aide de ces valeurs (fig. 10), se présente comme un nouveau faisceau de droites dont le point commun est identique à celui obtenu pour les solutions alcooliques anhydres ou aqueuses (4 500 Å, + 35°). On peut donc conclure à la présence d'un seul produit de réaction optiquement actif, dont il est possible de connaître approximativement le pouvoir rotatoire.

L'addition de soude à une solution alcoolique de camphoquinone conduirait à l'énolate de sodium qui, en présence d'eau, est dissocié.

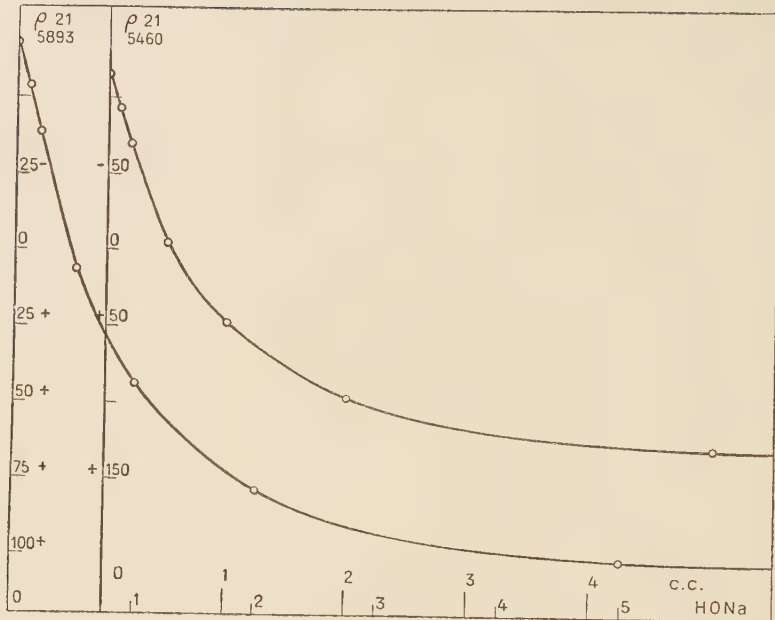


Fig. 9. — Etude polarimétrique des solutions sodiques de camphoquinone.

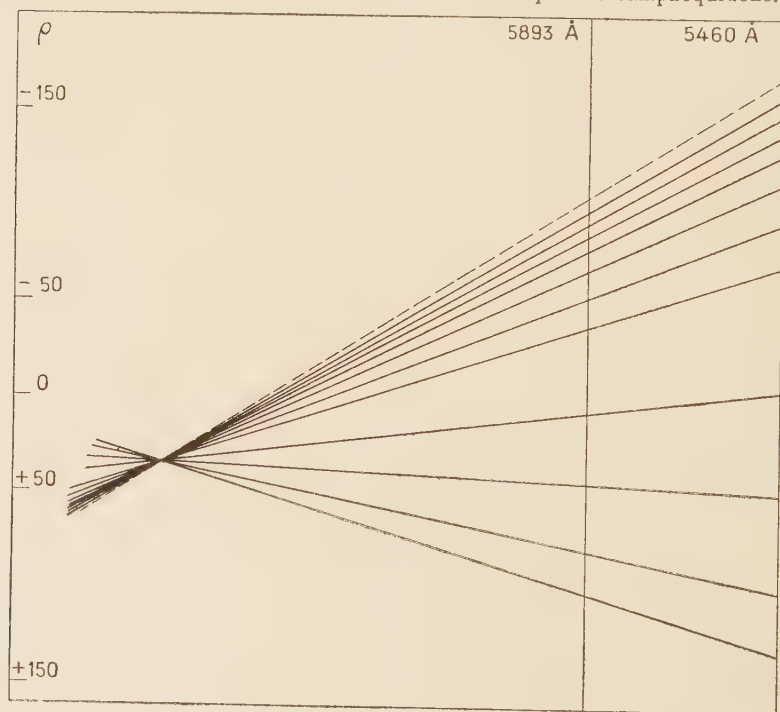


Fig. 10. — Diagramme de Darmeois.

La comparaison entre les diagrammes de Darmois obtenus en l'absence ou en la présence de soude semble prouver que l'anion et l'énol ont des pouvoirs rotatoires identiques. Il est, en effet, difficile d'admettre la présence de l'ion en solution alcoolique anhydre.

Le pouvoir rotatoire de l'énol serait :

$$\rho_{5893}^{21} \simeq +105^{\circ} \quad \rho_{5460}^{21} \simeq +137^{\circ}.$$

Connaissant ces valeurs, il est possible de calculer la quantité de camphoquinone transformée en solution alcoolique anhydre à l'équilibre. Le calcul indique 17 p. 100.

La même détermination faite par spectroscopie correspondait également à 17 p. 100 pour une solution 100 fois plus diluée, ce qui est une confirmation de l'hypothèse d'une réaction monomoléculaire du premier ordre.

Méthodes spectroscopiques. — Spectres visibles. — Les solutions examinées contiennent 0,0265 mole/litre de camphoquinone. Le sol-

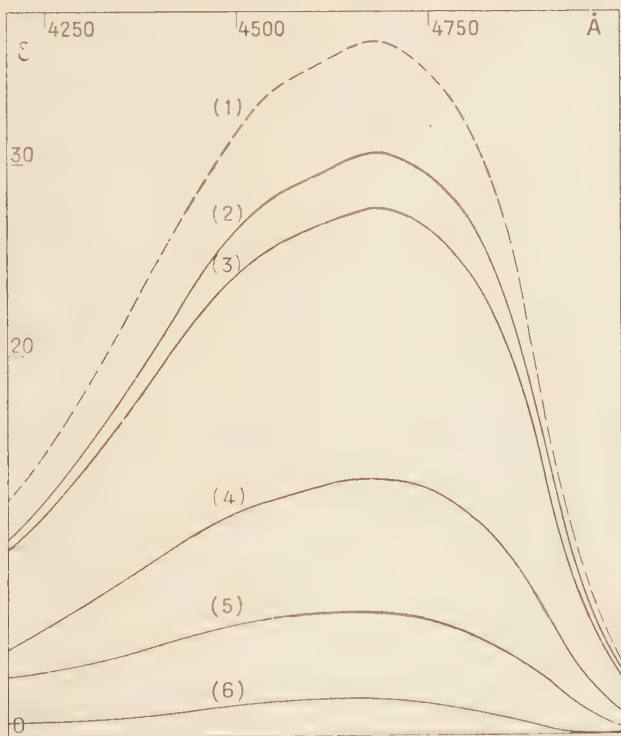


Fig. 11. — Spectroscopie visible.

- 1) Début de mutarotation.
- 2) Solution à l'équilibre.
- 3) (4) (5) (6) solutions à pH croissants.

vant est préparé à l'aide d'alcool pur et de soude à 30 p. 100, la concentration de cette dernière variant dans la solution finale entre 0,02 et 0,7 $\text{cm}^3/5 \text{ cm}^3$.

La densité optique de la solution varie en sens inverse de la concentration en soude. Lorsque celle-ci devient très importante, la densité optique ne varie plus (fig. 11).

Spectres ultraviolets. — Une bande apparaît dans la région 3 100 Å-3 200 Å d'autant plus importante que le pH augmente. A partir d'une alcalinité donnée, forte, l'absorption reste constante (fig. 12).

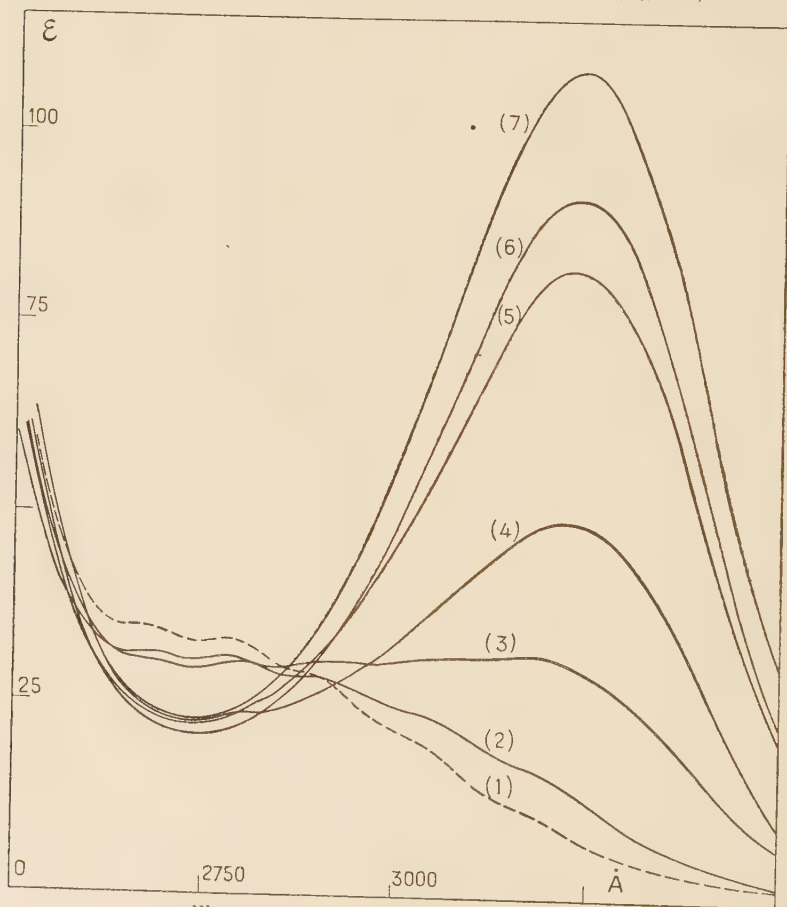


Fig. 12. — Spectroscopie ultra-violette.

- 1) Début de mutarotation.
- 2) Solution à l'équilibre.
- 3) (4) (5) (6) (7) solutions à pH croissants.

Il est possible de déterminer le spectre de la forme tautomère pure si l'on utilise des solutions de camphoquinone dans l'eau, additionnées d'une quantité suffisante de soude. La solubilité de la camphoquinone dans l'eau à 20° C est de l'ordre de quelques millimoles au litre. Les solutions obtenues sont jaune franc. Dans la soude normale elles sont incolores et ne présentent aucune absorption entre 4 000 Å et 5 000 Å.

Dans l'ultraviolet, elles offrent le même spectre que les solutions alcooliques fortement sodiques. Le maximum d'absorption est situé à 3 240 Å.

La loi de Beer s'applique à de telles solutions, au maximum d'absorption.

Spectres infrarouges. — Dans les domaines visible et ultraviolet, les solvants employés ne possèdent pas d'absorption spécifique. Il est donc possible de travailler avec des solutions très diluées.

Dans l'infrarouge, au contraire, l'éthanol possède des bandes importantes, et la soude introduite nécessite l'emploi de fentes très larges. Plusieurs essais se sont révélés infructueux.

On a pu, par contre, étudier le spectre de poudre de l'énolate de sodium, la seule impureté étant de la soude partiellement carbonatée et un peu d'eau, dont on a tenu compte par l'établissement d'un spectre de référence. L'enregistrement présente une forme spéciale de cuvette, car la transparence dépend de la dimension des cristaux. Elle est bonne dans la région où la longueur d'onde est voisine de la grosseur des particules solides, rapidement décroissante de part et d'autre (fig. 20).

Le spectre est difficile à interpréter, sauf dans la région 5-6 μ . La bande CO est légèrement décalée, à 5,75 μ (5,73 pour le camphre et la camphoquinone dans l'huile de vaseline). Son coefficient molaire d'absorption n'a presque pas varié,

Il existe une nouvelle bande intense à 4,35 μ qui serait peut-être imputable au groupement — OH.

Spectres de rayons X. — La comparaison des spectres de poudre relatifs aux composés suivants :

1. NaOH pure en pastille, pulvérisée.
2. NaOH dissoute dans l'alcool à 50 p. 100 et récupérée après évaporation de cette solution.
3. CO_3Na_2 .
4. $\text{CO}_3\text{Na}_2, 10\text{H}_2\text{O}$.
5. Camphoquinone cristallisée dans l'alcool.
6. Camphoquinone cristallisée dans le benzène.
7. Camphoquinone sublimée.
8. Substance précipitée par addition de lessive de soude à une solution alcoolique de camphoquinone.

montre que :

1) Les spectres de la camphoquinone, cristallisée dans le benzène, l'alcool, ou sublimée, sont identiques.

2) On ne retrouve, dans ce que l'on croit être l'énolate de sodium, aucune bande appartenant au spectre de la soude. Il est donc impossible qu'elle puisse exister dans le mélange à une teneur supérieure à 12 p. 100 (quantité calculée d'après le dosage chimique).

La substance cristallisée dans la soude alcoolique est donc bien de l'énolate de sodium.

3) Le spectre de cet énoate, environ cinquante bandes jusqu'à $2\theta = 50^\circ$ (domaine d'utilisation de l'appareillage), présente une dizaine de bandes identiques à celles relevées sur le spectre de la camphoquinone, ainsi que des bandes qu'on peut retrouver dans les spectres du carbonate de soude anhydre ou hydraté. Ces dernières sont fort atténuées, indiquant la présence de ces composés à une faible teneur (environ 5-10 p. 100). Il est nécessaire de les éliminer si l'on veut représenter le spectre de rayons X de l'énolate de sodium pur.

Lorsqu'il existe des bandes communes au spectre du carbonate et à celui de l'énolate, il est facile d'en faire la distinction :

Une bande d'amplitude faible relevée sur le spectre de l'énolate ne peut être qu'une bande forte du spectre du carbonate réduite sensiblement dans un rapport de 100 à 10, teneur maximum de ce composé. Dans le cas contraire, la bande appartient au spectre de l'énolate.

SPECTRE DE RAYONS X DE L'ÉNOATE DE SODIUM. — L'intensité des raies est indiquée de la manière suivante :

FF : très forte ; F : forte ; m : moyenne ; f : assez faible ; ff : faible.

Les chiffres expriment la valeur de l'angle 2θ :

5,5 m	6,1 FF	11,0 ff	12,1 m	13,7 f	14,9 f
15,5 f	15,5 f	16,1 f	17,3 ff	17,7 ff	18,1 m
20,1 ff	20,6 ff	21,4 f	22,1 f	22,7 ff	24,1 F
24,7 ff	25,4 ff	27,5 ff	28,9 f	30,3 (?)	31,3 f
32,5 (?)	33,3 ff	34,0 f	34,7 F	36,6 f	38,5 ff
39,5 ff	40,7 m	42,1 ff	43,0 m	48,5 ff	49,4 ff
50,5 ff	51,3 ff	53,5 f			

CHAPITRE III

Mutarotation observée pour d'autres alcools.

Les mesures polarimétriques ont été étendues à d'autres alcools afin de comparer les résultats à ceux déjà acquis. Des solutions de concentrations analogues (0,800 g/15 cm³) ont été préparées dans le méthanol, l'éthanol, le propanol normal et l'alcool benzylique (fig. 13).

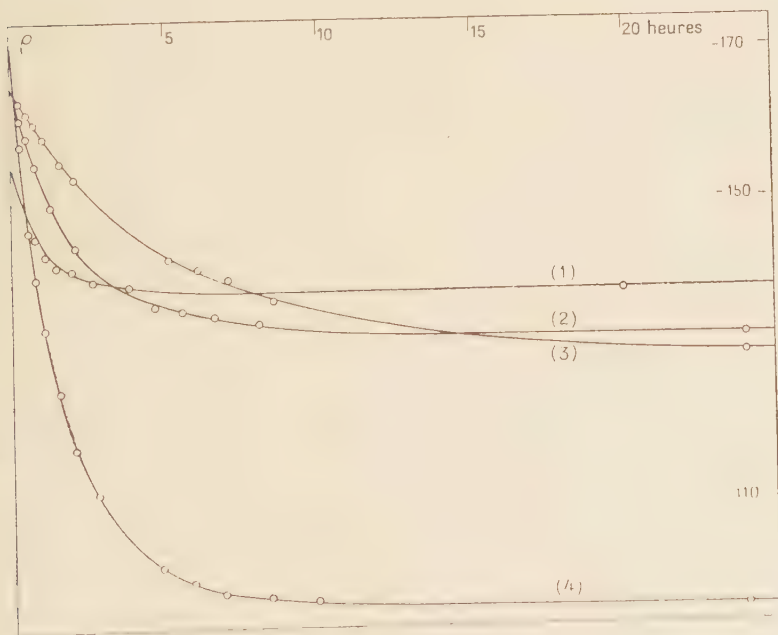
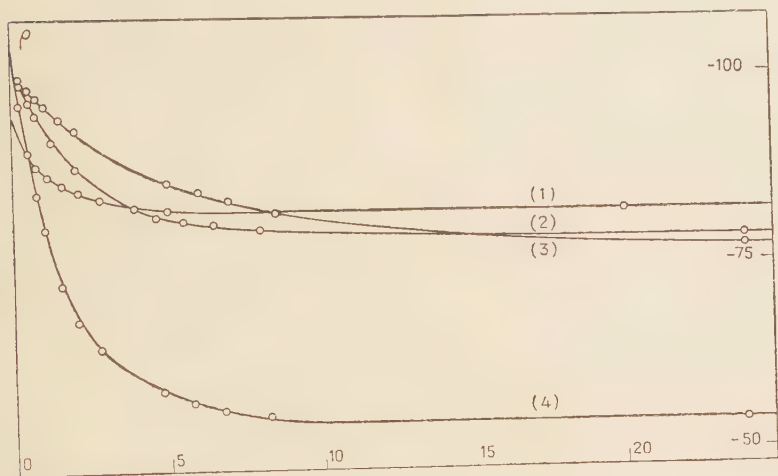


Fig. 13. — Mutarotation de diverses solutions alcooliques à 30° C.

- | | |
|-----------------------|--------------|
| 1) Alcool benzylique. | 3) Propanol. |
| 2) Ethanol. | 4) Méthanol. |

Le diagramme de Darmois est identique pour chacun des alcools employés (fig. 14).

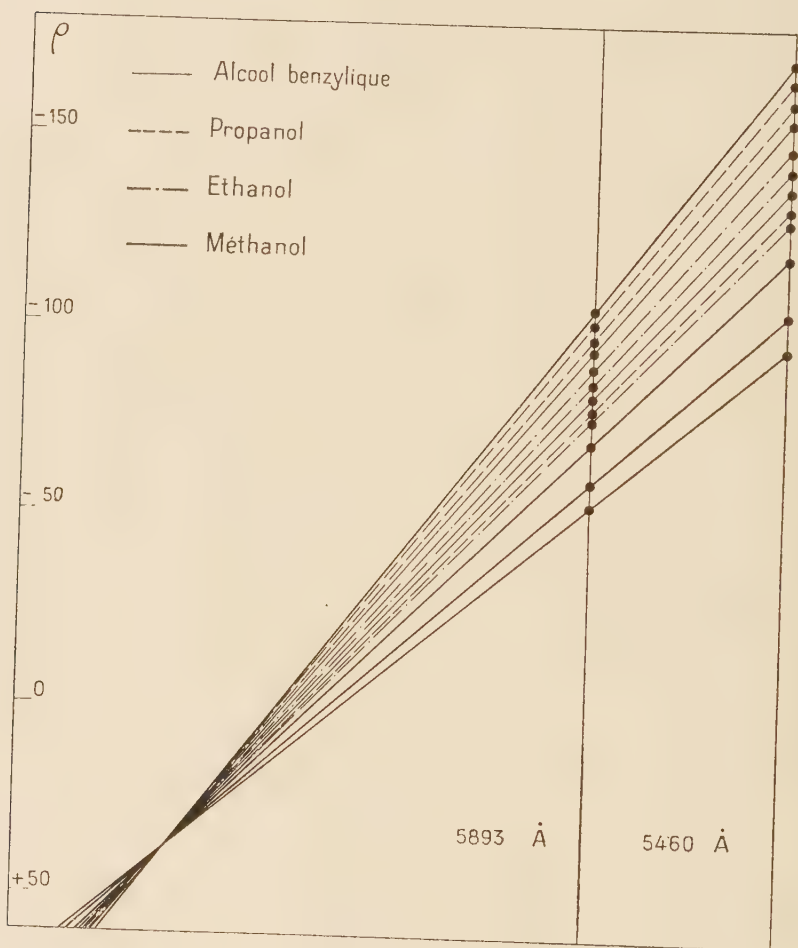


Fig. 14. — Diagramme de Darmois.

Aucun doute ne peut donc subsister sur la tautomérisation de la camphoquinone. Il ne peut être question d'une action du solvant sur la dicétone puisque le produit obtenu présente le même pouvoir rotatoire dans plusieurs alcools. Seule la dicétone se transforme par réarrangement électronique, l'équilibre de la tautomérisation dépendant de la nature du solvant et du pH .

Admettant la formation d'un même produit dans les quatre solutions alcooliques, il est possible de calculer dans tous les cas la quantité de camphoquinone transformée, à l'équilibre.

Toutes les courbes déterminées (fig. 13) correspondent à des réactions du premier ordre et vérifient la relation :

$$(k_1 + k_2) = K = \frac{2,303}{t} \log_{10} \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_x - \rho_e}$$

avec :

ρ_0 pouvoir rotatoire initial,
 ρ_x pouvoir rotatoire au temps t ,
 ρ_e pouvoir rotatoire à l'équilibre.

Le calcul des constantes k_1 et k_2 est établi en prenant pour pouvoir rotatoire de la forme tautomère la valeur $+102^\circ$ (déduite du diagramme de Darmois appliqué aux solutions sodiques) :

$$\text{Camphoquinone } \frac{k_2}{k_1} \sum Z.$$

Solvant	K	k_1	k_2
Méthanol.	$14,2 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$10,7 \cdot 10^{-5}$
Ethanol	$11,8 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$10,4 \cdot 10^{-5}$
Propanol.	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$0,64 \cdot 10^{-5}$	$4,76 \cdot 10^{-5}$
Alcool benzylique. . .	$19,2 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$	$18,0 \cdot 10^{-5}$

CHAPITRE IV

Solutions de camphoquinone dans divers solvants organiques.

Ces solvants peuvent être divisés en deux classes, suivant qu'ils possèdent ou non des groupements fonctionnels — OH.

Solvants possédant un groupement OH. — **Acide acétique.** — On n'a noté aucune mutarotation des solutions acétiques de camphoquinone. L'introduction de traces d'eau ne cause aucune transformation.

Pour une concentration de $1,000 \text{ g/15 cm}^3$ de solution :

$$\rho_{5893}^{30} = -98^{\circ}25 \quad \rho_{5460}^{30} = -160^{\circ}5.$$

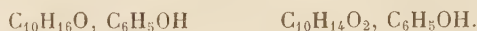
M-crésol. — Le phénol n'a pas été employé à cause de son point de fusion élevé.

Pour une concentration de 0,8672 g de camphoquinone/15 cm³ :

$$\rho_{5893}^{20} = -91058 \qquad \rho_{5460}^{20} = -148040.$$

Il est remarquable que ces valeurs, portées sur le diagramme de Darmois établi pour les solutions dans l'éthanol, correspondent à une droite passant par le point commun du faisceau. Un calcul simple permet de trouver qu'il existerait 4 p. 100 de forme tautomère dans le mélange considéré. L'équilibre peut être instantané en raison du caractère légèrement acide de la fonction phénolique.

Le camphre forme avec le phénol et les crésols des complexes décelables par l'analyse thermique (23). Il était possible qu'un phénomène analogue ait lieu dans les solutions de camphoquinone. La méthode des variations continues, appliquée à la cryoscopie dans le benzène, montre la formation des composés :



Il semblerait donc que le faible pouvoir rotatoire des mélanges camphoquinone-*m*-crésol soit dû, au moins pour une part, à la formation d'un complexe. On retrouve d'ailleurs le même phénomène pour les solutions de camphre dans le phénol, pour lesquelles le pouvoir rotatoire décroît de façon considérable (24). Néanmoins, la possibilité d'une tautomérisation n'est pas exclue.

Solvants ne possédant pas de fonction OH. — Solvants neutres. —
OXYDE D'ÉTHYLE. — Les courbes représentant la variation de la valeur absolue du pouvoir rotatoire avec la concentration présentent un maximum puis un minimum. La variation du pouvoir rotatoire avec la température est sensible dans le domaine des grandes dilutions (fig. 15). Il n'y a pas de mutarotation.

Il est difficile de tracer un diagramme de Darmois pour un tel système, les limites de variation du pouvoir rotatoire étant très voisines.

Les anomalies que présentent les solutions éthérées de camphoquinone n'avaient pas été remarquées lors de l'étude polarimétrique des solutions de camphre dans le même solvant (25). Le désir de comparaison m'a amené à reprendre les mesures en multipliant leur nombre spécialement dans le domaine de concentration où la camphoquinone présentait des anomalies.

Deux séries de solutions ont été étudiées. La première fut préparée

(23) A. W. FRANCIS, *J. Ann. Pharm. Ass.*, 1941 [9], 30, 229.

(24) J. C. PARIAUD, *Ann. Chim.*, 1951, 6, 898.

(25) E. DARMOIS, *Ann. Chim. Phys.*, 1911, 22, 540.

avec du camphre à 99,9 p. 100, séché pendant trois semaines sur P_2O_5 , la seconde avec le même camphre, la durée de dessiccation étant portée à six mois.

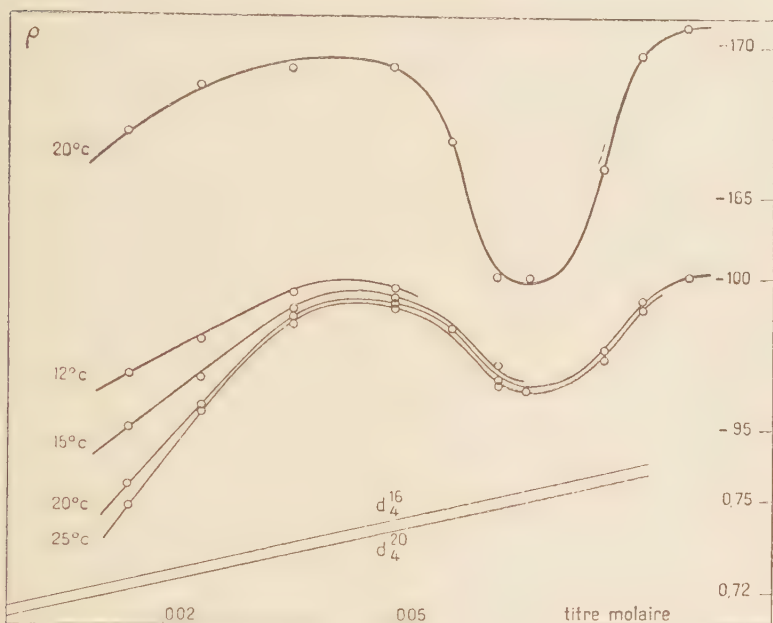


Fig. 15. — Système camphoquinone-oxyde d'éthyle.

Les échantillons d'éther ont été rectifiés séparément. Les courbes représentant la variation du pouvoir rotatoire avec la concentration présentent toutes la même allure. Maxima et minima se situent aux mêmes abscisses (fig. 16). Remarquons que les courbes relatives aux mêmes longueurs d'onde ne sont pas parfaitement superposables. Il est probable que des traces d'eau, dont on sait que l'action est extrêmement sensible dans de tels systèmes⁽²⁶⁾, existaient dans le premier échantillon de camphre. Cette eau pouvait également provenir de l'éther.

On trouvera sur la figure 16 les quatre points expérimentaux relevés dans l'article de M. E. Darmois⁽²⁷⁾, qui sont de fait alignés, aux erreurs d'expérience près. Cet auteur utilisait la longueur d'onde 5870 Å. La comparaison entre ses résultats et ceux que j'ai

⁽²⁶⁾ J. C. PARIAUD et G. CHAPAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 15, 510.

obtenus à $5893 \text{ \AA}$ avec les mêmes concentrations est faite dans le tableau suivant.

Titres molaires	0,0191	0,0342	0,145	0,306
E. Darmon's	57°5	57°15	57°05	57°0
Essai 1	53°8	53°4	53°7	53°5
Essai 2	52°9	52°8	53°4	53°1



Fig. 16. — Système camphre-oxyde d'éthyle.

Les anomalies enregistrées sur les courbes représentant la variation du pouvoir rotatoire avec le titre molaire montrent que la solubilisation du camphre et de la camphoquinone ne correspond pas à un phénomène simple. Elles pourraient s'expliquer par un phénomène simple de solvation. De plus amples détails sont donnés par ailleurs ⁽²⁷⁾.

SULFURE DE CARBONE. — La camphoquinone y est peu soluble. La variation du pouvoir rotatoire est faible et régulière (fig. 17). L'influence de la température est sensible.

Le diagramme de Darmon est constitué par des droites parallèles.

⁽²⁷⁾ J. C. PARIAUD et J. MODIANO, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 456.

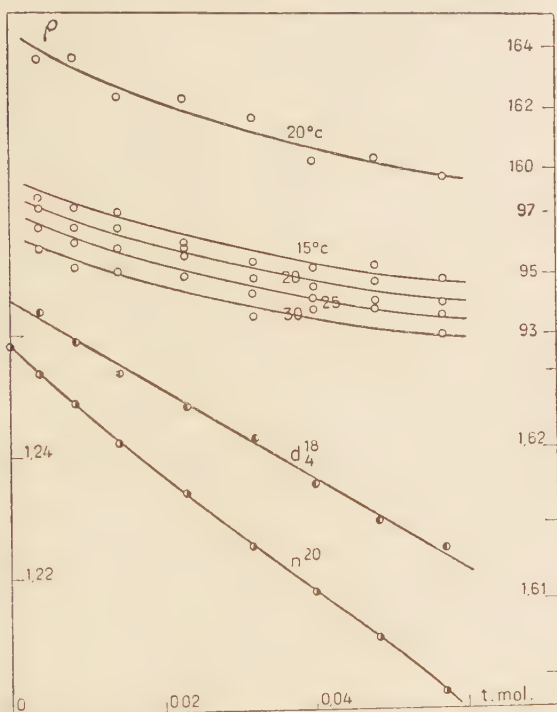


Fig. 17. — Système camphoquinone-sulfure de carbone.

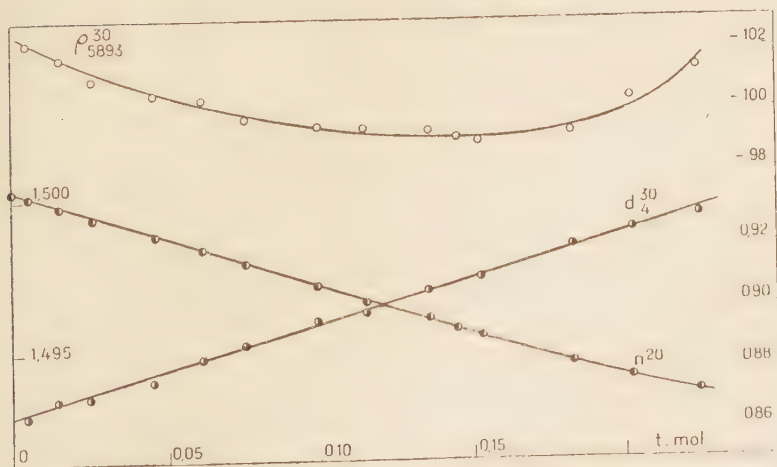


Fig. 18. — Système camphoquinone-benzène.

BENZÈNE. — On a déjà signalé que la camphoquinone était notablement soluble dans le benzène. La forte coloration jaune des solutions, qui deviennent très absorbantes lorsqu'on dépasse un titre molaire de 0,05, n'a pas permis d'utiliser la radiation 5460 Å.

Il existe un minimum dont le titre molaire est voisin de 0,15 (fig. 18).

DIVERS SOLVANTS. — Je n'ai examiné dans ces solvants que l'existence de la mutarotation et de la tautomérie. La première n'apparaît pas puisque le pouvoir rotatoire est acquis immédiatement. A une concentration donnée, celui-ci est voisin de celui trouvé dans l'éther, le sulfure de carbone, le benzène, c'est-à-dire voisin de celui de la camphoquinone elle-même.

Solvant	Concentration en g/15 cm ³	Pouvoir rotatoire
Acétone	0,8680	$\varphi_{5893}^{21} = -101^{\circ}9$
Acétate d'éthyle	0,6520	$\varphi_{5893}^{24} = -104^{\circ}3$
Benzaldéhyde	0,4626	$\varphi_{5893}^{21} = -100^{\circ}6$
Cyclohexane.	0,1560	$\varphi_{5893}^{30} = -98^{\circ}6$

Le pouvoir rotatoire de la camphoquinone varie donc non seulement avec les solvants, mais avec la concentration des solutions. Le camphre se comporte de manière semblable (voir en particulier ⁽²⁴⁾). La nature de la liaison entre le camphre et ces molécules n'a pas toujours été démontrée, mais on peut supposer que, dans de telles solutions, le camphre est le siège d'attractions qui modifient son activité optique.

Solvants basiques. — Les travaux de H. Moureu ⁽¹²⁾ sur l'énolisation des dicétones α ont montré le rôle prépondérant des bases dans la tautomérie céto-énolique. Il était intéressant d'étudier le comportement de la camphoquinone dans des solvants organiques basiques.

On a choisi des solvants de pK différents afin de vérifier l'influence de la force de la base sur l'énolisation de cette dicétone.

PYRIDINE. — La pyridine n'est pas une base suffisamment forte et ne provoque aucune tautomérie de la molécule de camphoquinone.

Une solution contenant 1,00 g de camphoquinone dans 15 cm³ de solution présente un pouvoir rotatoire :

$$\varphi_{5893}^{30} = 102^{\circ}80.$$

La forte coloration de cette solution n'a pas permis de faire un pointé pour la longueur d'onde 5 460 Å.

PIPÉRIDINE. — La pipéridine est une base organique forte : $pK = 11,2$. Son action éolisante est remarquable. Les solutions de camphoquinone sont jaune pâle. Elles présentent les mêmes propriétés que les solutions sodiques. Il semble normal d'admettre la formation d'un énoate de pipéridine comme on l'a fait pour l'énoate de sodium.

La pipéridine, dont la constante diélectrique est 4, est un solvant peu ionisant. L'énoate de pipéridine formé doit donc être très peu dissocié.

Le diagramme de Darmois établi pour les solutions sodiques indique, si l'on suppose une dispersion de 1,3 entre les longueurs d'onde : 5 893 Å et 5 460 Å :

$$\rho_{5\,893} = +165^{\circ} \quad \rho_{5\,460} = +215^{\circ}.$$

MONOBENZYLAMINE. — Les solutions de camphoquinone dans cette amine aromatique sont, comme dans le cas de la pipéridine, assez peu colorées. La camphoquinone passerait à l'état d'énoate incolore, et la légère teinte observée résulterait d'un équilibre entre les deux formes tautomères.

Le diagramme de Darmois conduit, en supposant une dispersion de 1,3 aux valeurs suivantes relatives à l'énoate de benzylamine pur :

$$\rho_{5\,893} = +60^{\circ} \quad \rho_{5\,460} = +78^{\circ}.$$

Spectres ultraviolets. — Les deux spectres ne sont pas semblables (fig. 19).

L'énoate de pipéridine présente une bande d'absorption à 3 180 Å. Le spectre rappelle celui de l'énoate de sodium. Le coefficient d'absorption de l'énoate de benzylamine, par contre, croît régulièrement vers l'ultraviolet lointain, la pente de la courbe s'atténue fortement vers 3 100 Å pour croître ensuite rapidement.

Spectres infra-rouges. — Les spectres des énoates de pipéridine et de benzylamine sont semblables (fig. 21 et 22).

La bande CO n'a pas subi de déplacement sensible (5,75 μ) et son coefficient moléculaire d'absorption est toujours égal à 420.

Le groupe de bandes situé entre 3 et 4 μ semble être dû au groupement $>NH$.

La vibration C—O—R se caractérise par une bande située en général entre 9 et 9,7 μ . On observe, en effet, une tête de bande à 9,26 μ pour l'énoate de pipéridine et à 9,18 μ pour l'énoate de benzylamine.

On peut relever d'autres analogies, en particulier une bande située,

pour les deux spectres, à $6,75 \mu$ et un groupe de trois bandes dédoublées, dont les positions sont les suivantes :

Pipéridine. .	(7,18 ; 7,36)	(7,65 ; 7,82)	(8,10 ; 8,32)
Benzylamine. .	(7,09 ; 7,28)	(7,57 ; 7,76)	(8,04 ; 8,25)

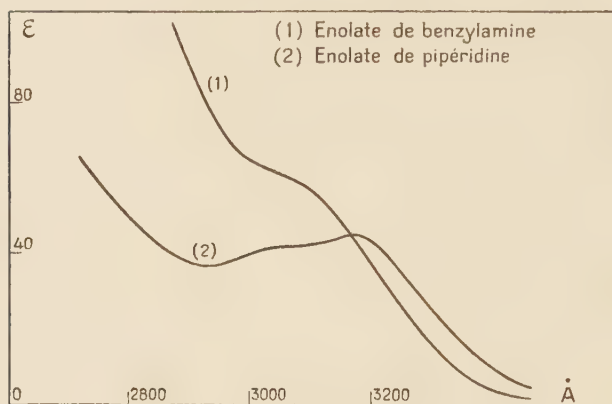


Fig. 19.

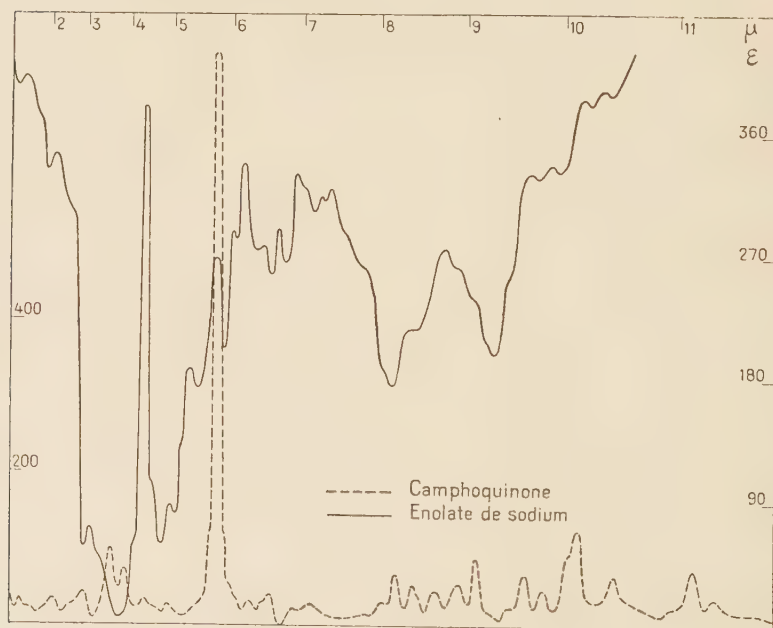


Fig. 20.

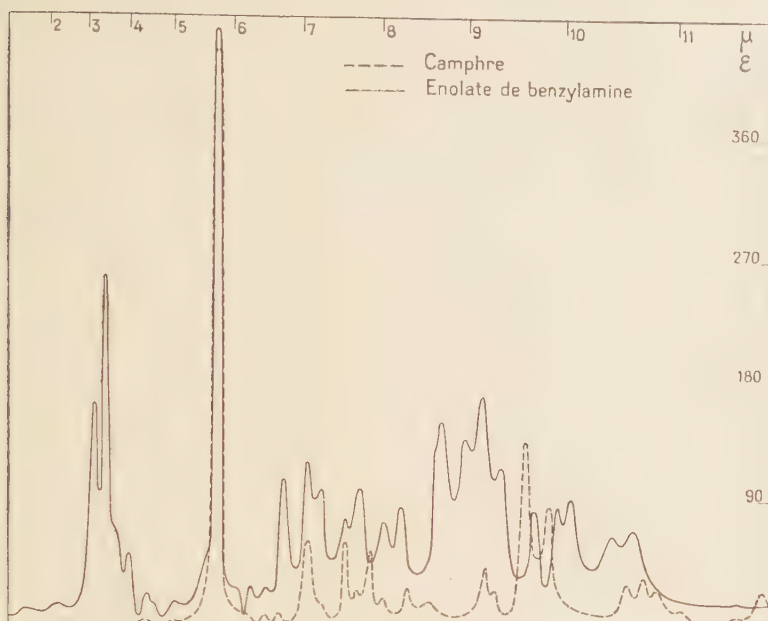


Fig. 21.

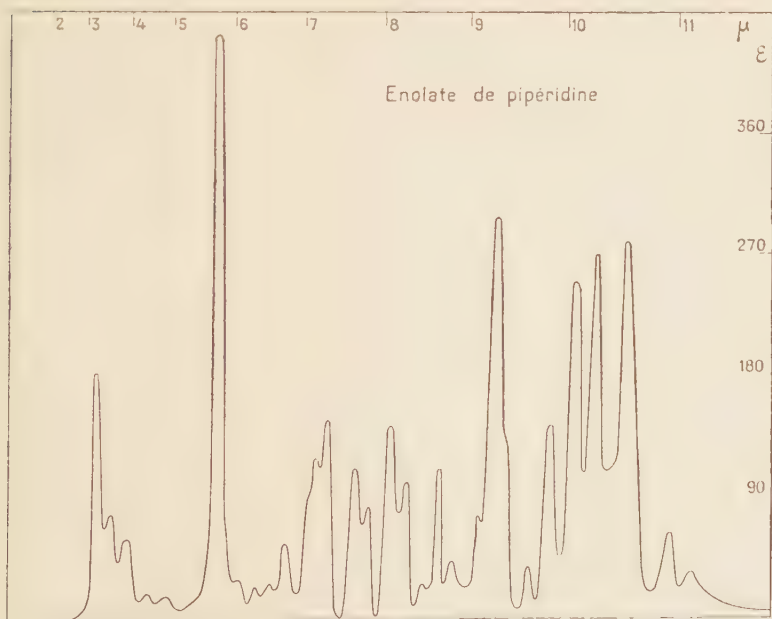


Fig. 22.

CHAPITRE V

Réduction de la camphoquinone.

Hydrogénation catalytique. — La réduction de la camphoquinone conduit à deux hydroxycamphres isomères, chacun pouvant présenter à son tour une isomérisie *cis* et *trans* ⁽²⁸⁾ ⁽²⁹⁾ ⁽³⁰⁾ ⁽³¹⁾ ⁽³²⁾ ⁽³³⁾.

Rupe et ses collaborateurs ⁽³⁴⁾ ⁽³⁵⁾ ont montré que par hydrogénation catalytique sur nickel en milieu alcoolique, la camphoquinone était toujours transformée sélectivement en hydroxy-3-camphre, puis en glycol. Ces composés sont des mélanges d'isomères *cis* et *trans*. Dans un milieu énolesant, l'hydrogénation de la double liaison devait être préférentielle. L'existence d'un équilibre obligerait le groupement OH à prendre la position 3. J'ai repris ces expériences d'hydrogénation, soit en milieu énolesant, soit en présence d'acétate d'éthyle.

On aboutit au même produit. Cependant, pour le glycol, les proportions d'isomères *cis* et *trans* varient.

L'hydrogénation a ensuite été tentée sur des solutions de camphoquinone en milieu hydroalcoolique sodique. Les résultats sont surprenants. On trouve en effet une quantité d'hydrogène fixé comprise entre 50 et 55 p. 100 de la quantité théorique correspondant à la formation d'un hydroxycamphre. La coloration due à la camphoquinone a complètement disparu. L'extraction du ou des produits formés est assez difficile.

Réduction polarographique. — La méthode polarographique a permis de rendre compte de l'énolesation lors de la réduction cathodique. Elle explique l'anomalie rencontrée lors de l'hydrogénation catalytique. Au moment où s'achevait ce travail, j'ai eu connaissance de deux mémoires relatifs à la réduction polarographique de la camphoquinone. Aucun ne correspond à une étude systématique ⁽³⁶⁾ ⁽³⁷⁾.

⁽²⁸⁾ O. MANASSE, *Berichte*, 1897, 30, 659.

⁽²⁹⁾ O. MANASSE, *Berichte*, 1902, 35, 3811.

⁽³⁰⁾ J. BREDT et AHRENS, *J. für Prakt. Chem.*, 1926, 112, 273.

⁽³¹⁾ J. BREDT, *J. für Prakt. Chem.*, 1929, 121, 153.

⁽³²⁾ MEISTER LUCIUS et BRUNING, *Chem. Zentralblatt*, 1897, 11, 157.

⁽³³⁾ J. BREDT et Mme M. BREDT-SAVELSBERG, *Berichte*, 1929, 62, 2214.

⁽³⁴⁾ H. RUPE et F. MULLER, *Helv. Chim. Acta*, 1941, 265 E.

⁽³⁵⁾ H. RUPE et THOMMEN, *Helv. Chim. Acta*, 1947, 933.

⁽³⁶⁾ N. J. LEONARD, H. A. LUTINEN et E. H. MOTTUS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 76, 3300.

⁽³⁷⁾ H. SCHWABE et H. BERG, *Z. Elektrochem.*, 1952, 56, 952.

Les conditions opératoires sont les suivantes.

	$m^{2/3}t^{1/6} = 2,85 \text{ mg}^{2/3}/\text{sec}^{-1/2}$	
Température.	$250 \pm 1^\circ \text{C.}$	
Tampon	KCl M/10 — HCl	pH = 2
Gélatine	0,1 p. 100.	

Variation du courant de diffusion et du potentiel de demi-palier avec la concentration en camphoquinone. — On peut ainsi obtenir des étalonnages permettant un dosage rapide de la camphoquinone en solution très diluée. On devra respecter scrupuleusement les conditions opératoires (Concentration de l'électrolyte support, température, temps de chute des gouttes, etc.).

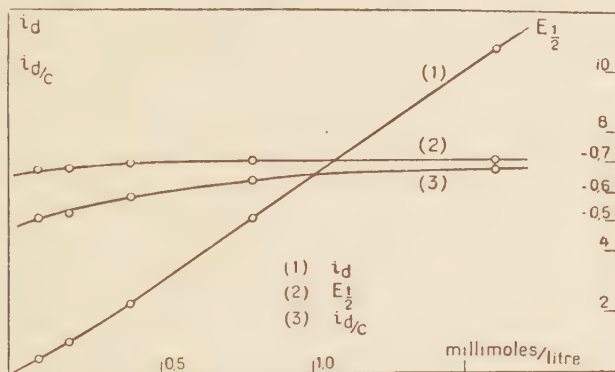


Fig. 23. — Etude polarographique de la camphoquinone (pH 2).

Variation du courant de diffusion et du potentiel de demi-palier avec le pH. — Il était nécessaire, pour mieux connaître le processus de réduction, de reprendre les mesures précédentes, en gardant une même concentration et en faisant varier le pH.

Si la valeur du courant de diffusion permet le calcul du nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, au moyen de l'équation d'Ilkovic :

$$i_d = 606 \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot n,$$

la pente de la courbe au voisinage de $E_{1/2}$ permet de vérifier la réversibilité ou, au contraire, l'irréversibilité de la réaction électrochimique. En effet, l'équation :

$$E = E_{1/2} + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{i}{i_d - i}$$

s'applique dans tous les cas. La variation de E en fonction de

$\log \frac{i}{i_d - i}$ est linéaire; la pente de la droite fixe le nombre d'électrons mis en jeu.

La réduction polarographique de la camphoquinone était surtout destinée à différencier le comportement des deux formes cétonique et énolique. J'ai trouvé préférable de travailler dans un milieu contenant toujours le même électrolyte support, en l'occurrence KCl. L'acidité ou la basicité de la solution est obtenue grâce à HCl ou KOH, ce qui présentait l'avantage de n'introduire que des ions déjà présents, l'influence du support étant alors réduite au minimum. D'autre part, pour les pH compris entre 0 et 2, et également entre 12 et 14, le milieu est assez bien tamponné. On pourra donc juger de la réversibilité des réactions dans ce domaine.

Les solutions étudiées contiennent :

Camphoquinone	0,8 millimole/litre
KCl.	M/10
Gélatine	0,1 p. 100
Thymol	0,002 p. 100
HCl ou NaOH	



Fig. 24. — Variation de i_d et de $E_{1/2}$ avec le pH .

Les valeurs de i^d forment trois groupes :

1) pH 0 à pH 3,5; 2) pH 3,5 à pH 11,5; 3) pH 11,5 à pH 14.

Il en est de même des potentiels de demi-palier (fig. 24).

L'étude des courbes polarographiques montre que la réduction est nettement irréversible. Le nombre d'électrons qui interviennent dans la réduction peut être calculé d'après l'équation d'Ilkovic, lorsqu'on connaît la constante de diffusion D. Celle-ci, calculée grossièrement d'après la loi de Stokes, est égale à $6,1 \cdot 10^{-6}$. On obtient alors :

$$\begin{array}{ll} \text{pH 4 à 11} & 2,00 < n < 2,12 \\ \text{pH} > 12 & n = 1,08. \end{array}$$

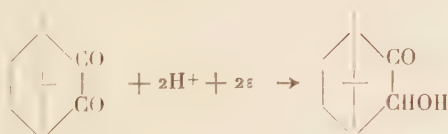
Ces valeurs sont analogues à celles déterminées par Schwabe et Berg ⁽³⁷⁾ mais contraires à celles proposées par Léonard, Laitinen et Mottus ⁽⁶⁾. Nous avons appris depuis que ces auteurs sont revenus sur leur hypothèse.

Conclusion. — Les chapitres précédents ont montré que la camphoquinone s'énolise en milieu basique fort. Ainsi, en polarographie, les solutions de pH 13 et 14 étaient incolores, toutes les autres restant jaunes.

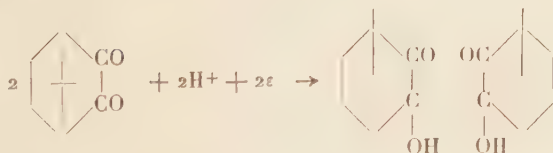
On peut considérer que la constante de diffusion de la camphoquinone et de l'ion énolique est indépendante du pH du milieu. En effet cette valeur dépend surtout de la viscosité et, à température constante, est pratiquement indépendante de l'électrolyte support.

On aurait donc :

Entre les pH 4 et 11 :



A pH > 12 :



On retrouve, par réduction polarographique en milieu sodique, un résultat analogue à celui obtenu par réduction sur nickel Raney en milieu alcoolique sodique. Dans les deux cas, la réaction fait intervenir 1 H par molécule de camphoquinone, conduisant à un ou plusieurs pinacols isomères.

Ces conclusions ne sont valables que si l'équilibre entre les formes tautomères s'établit rapidement, ce que nous avons montré précédemment.

CHAPITRE VI

Essais de dosage de la forme énolique.

Plusieurs tentatives d'isolement d'un dérivé de la forme énolique ont été infructueuses. C'est ainsi qu'on a essayé :

- 1) Benzoylation sans solvant. Cette méthode avait permis d'isoler le benzoate du camphre-énol ⁽³⁸⁾.
- 2) Acétylation en milieu pyridinique.
- 3) Acétylation par le chlorure d'acétyle.
- 4) Acétylation en présence de soude.
- 5) Estérification par l'anhydride-phtalique.
- 6) Action de l'iodure de méthyl-magnésium.

Cette dernière technique utilisée par Grignard et Blanchon ⁽³⁹⁾ leur a permis de remarquer le caractère énolisant des magnésiens ; elle semblait donc particulièrement adaptée. On montrera plus loin que la structure stéréochimique de la camphoquinone-énol rend cette molécule particulièrement instable et permet d'expliquer l'échec observé.

Le dosage de la forme énolique aurait pu être une excellente démonstration de son existence ; il est effectué suivant la méthode de bromuration directe décrite par Meyer ⁽⁴⁰⁾. On se place en milieu alcoolique, vers 0° C. L'addition du brome est réalisée après complète mutarotation. La coloration jaune de la camphoquinone masque l'apparition du brome en excès ; il est donc nécessaire de repérer la fin de la réaction par une méthode potentiométrique. Le potentiel passe directement à 1 volt dès l'addition de la première goutte d'une solution décinormale de brome. Il ne commence à baisser qu'après deux minutes, ce qui indique une absence totale d'énol, ou une vitesse extrêmement lente de bromuration. En fait, la disparition du brome est due à l'oxydation de l'alcool solvant.

Lucas et Pressman ⁽⁴¹⁾ catalysent la réaction par addition de sulfate mercurique.

⁽³⁸⁾ LEES, *J. Chem. Soc.*, 1903, 83, 145.

⁽³⁹⁾ V. GRIGNARD et H. BLANCHON, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, 49, 30.

⁽⁴⁰⁾ K. H. MEYER et collaborateurs, *Berichte*, 1914, 47, 832 ; *Berichte*, 1921, 54, 577.

⁽⁴¹⁾ H. J. LUCAS et D. PRESSMAN, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1938, 10, 140.

courbe présente un point d'inflexion dont l'abscisse est proportionnelle à la quantité d'ions bromure présents, pour une concentration donnée d'atomes de brome libre.

L'explication est simple. Considérons l'équation de Nernst :

$$E = E_0 + 0,06 \log \frac{|\text{Br}|}{|\text{Br}^-|}$$

La concentration initiale en brome libre étant donnée, il faut que la concentration en ions bromure diminue pour justifier l'élévation du potentiel, ce qui ne peut s'expliquer que par formation d'un complexe entre les ions bromure et HgSO_4 .

Il se formerait également un complexe entre les atomes de brome et HgSO_4 , puisqu'on observe une décoloration de la solution. Il faut nécessairement que la constante de dissociation de ce dernier complexe soit bien supérieure à celle du premier.

Les données relatives à ces complexes sont peu nombreuses, et seuls les complexes de Br^- avec Hg^{++} semblent avoir été étudiés ⁽⁴²⁾.

En portant dans l'équation de Nernst les valeurs expérimentales :

$$E_0 = 1,09 \text{ v}$$

$$E = 1,45 \text{ v (potentiel maximum)}$$

on définit :

$$\frac{|\text{Br}|}{|\text{Br}^-|} = 10^6.$$

On pourrait rapprocher de la méthode de dosage qui vient d'être décrite l'action oxydante du réactif de Nessler vis-à-vis des cétones-alcools α et des dicétones α ⁽⁴³⁾.

L'action oxydante quantitative du mélange brome, bromure, sulfate mercurique a été étendue à d'autres dicétones α , ainsi qu'à des molécules dont la formule comporte deux carbonyles en α .

Pour chacun des composés étudiés, on a vérifié par un dosage alcalimétrique que le phénomène observé correspond bien à une oxydation :



Substance	Excès de brome	Temps de réaction
Diacétyl	100 p. 100	120 min
Dipropionyle	100 »	75 »
Dibutyryle	100 »	45 »
Acide oxalique	20 »	10 »
Acide pyruvique	20 »	10 »
Camphoquinone	20 »	10 »
Cyclohexanedione 1-2	20 »	10 »

⁽⁴²⁾ P. O. BETHGE, I. JONEVALL-WESTOO et L. SILLEN, *Acta Chim. Scand.*, 1948, 2, 828.

⁽⁴³⁾ G. SHUSTER, *Journ. de Pharmacie*, 1935, 21, 32.

Seule la cyclohexanedione ne s'oxyde pas, mais se transforme en dérivé tétrabromé : $C_6H_4O_2Br_4$.

Ce dernier précipite au cours du dosage en cristaux blancs.

Dosage du brome. — Théorique : 74,7 p. 100. Trouvé : 75,1 p. 100.

La tétra bromo-cyclohexanedione 1-2 est très stable vis-à-vis de l'iodeure de potassium; le mode opératoire général peut donc être conservé. Notons que, par cette méthode, il est très facile de préparer, avec un excellent rendement, le dérivé tétrabromé de la cyclohexanedione 1-2 ainsi que l'anhydride camphorique.

Mode opératoire. — 10 à 20 cm³ d'une solution N/10 de bromate-bromure sont introduits dans un erlen bouché émeri de 300 cm³. L'excès doit être supérieur à 15 p. 100 par rapport à la molécule à doser. On adapte un robinet à trois voies et fait le vide par l'une des tubulures. On introduit alors par l'autre 5 cm³ de H₂SO₄ 6N, puis, lorsque le brome est complètement libéré, 10 à 20 cm³ de HgSO₄ 0,2N dans l'acide sulfurique N. La coloration brune s'atténue. Le corps à doser est alors introduit, de préférence en solution dans l'acide acétique RP. Si l'on ne dispose pas de ce solvant, on pourra utiliser l'éthanol. On rince avec un peu de solvant, puis à l'eau distillée et agite pendant quelques secondes. Après avoir laissé réagir complètement, on ajoute 10 cm³ de ClNa 3N qui libère le brome en excès, puis 20 cm³ d'IK à 20 p. 100. On rince, agite, puis rétablit la pression atmosphérique. L'iode libéré est titré par du thiosulfate N/10 ou N/20.

Un essai témoin est réalisé dans les mêmes conditions.

La précision du dosage est de 0,5 p. 100.

Ce dosage semble donc devoir être général pour les dicétones α aliphatiques, puisqu'il est valable pour les trois premiers termes symétriques. Il semble même que les chaînes plus longues soient oxydées encore plus rapidement. L'expérience montrera peut-être également qu'il est applicable à des dicétones α cycliques ou présentant dans leur chaîne des noyaux aromatiques.

De même, les acides-cétones α ou les esters-cétones α doivent pouvoir être oxydés quantitativement par le système Br, Br⁻, HgSO₄, ce qui n'est pas le cas pour le réactif de Nessler. C'est ainsi que l'acide pyruvique est transformé en 10 min. en acide formique avec dégagement de CO₂ alors qu'il n'est absolument pas oxydé par l'iode mercurate de potassium. On a là un moyen fort simple de doser une dicétone α et un acide-cétone α en mélange, en utilisant successivement les deux méthodes.

Dosage des dicétones β . — Il a paru intéressant d'étendre l'action du système brome-HgSO₄ à d'autres dicétones et à des molécules possédant deux groupements carbonyle en β , γ , etc.

Dans les mêmes conditions opératoires, avec ou sans sulfate mercurique, les dicétones β ne s'oxydent pas, mais se broment. Il n'est pas possible de déterminer l'excès au moyen de KI, comme dans le dosage précédent, car l'iode est également déplacé par le brome fixé sur la molécule. Il est donc nécessaire d'effectuer un dosage direct.

De nombreux travaux ont porté sur l'énolisation des dicétones β et des esters-cétones β . Seuls quelques auteurs ⁽⁴⁴⁾ ⁽⁴⁵⁾ se sont intéressés au mécanisme de la bromuration en solution aqueuse et ont proposé le processus suivant :

- 1) Enolisation.
- 2) Bromuration de la double liaison, puis élimination de HBr.
- 3) Enolisation de la cétone monobromée.
- 4) Bromuration de la double liaison, élimination de HBr et formation d'une dicétone dibromée. $R - CO - CBr_2 - CO - R'$.

Les réactions 1 et 3 sont lentes et imposent leur vitesse au système. Dans tous les cas, les auteurs laissent entendre que la bromuration est quantitative, sans toutefois préciser un mode de dosage.

Le dosage des dicétones β rapidement énolisables comme l'acétyl-acétone, le phényl-formyl acétate d'éthyle, la diméthyl-1-1 cyclohexanedione-3-5 ou dimédon est direct. Dans ce dernier cas, des cristaux blancs de dimédon dibromé précipitent vers la fin du dosage (point de fusion 148°. Br : Théorique 53,7 p. 100 : Trouvé 53,3 p. 100).

Ce dosage se fait à température ordinaire. On ajoute à la dicétone en solution aqueuse, ou alcoolique (si la solubilité l'exige) une solution titrée de bromate-bromure N/10. L'apparition de la coloration jaune due au brome libre indique la fin de réaction. La coloration est repérée à l'aide d'un essai à blanc; la précision est de 1 p. 100. Elle serait inférieure si l'on connaissait un bon indicateur de bromométrie.

Les dicétones β lentement énolisables sont laissées longtemps en contact avec un excès de brome :

Acétyl acétate d'éthyle ; 45 min.

Benzoyl acétate d'éthyle : 150 min.

On ajoute alors un excès de dimédon, et on termine le dosage par retour comme il est indiqué précédemment. La précision reste de 1 p. 100.

J'ai essayé d'étendre ce dosage à d'autres molécules possédant deux groupements carbonyle en β :

Acide malonique.

Méthoxy-4 benzoyl acétate d'éthyle.

Diméthoxy-3-4 benzoyl acétate d'éthyle.

⁽⁴⁴⁾ J. PEDERSEN, *J. Phys. Chem.*, 1933, 37, 751 ; 1934, 38, 801.

⁽⁴⁵⁾ R. W. WEST, *J. Chem. Soc.*, 1924, 125, 1277.

La réaction de bromuration, lente, se poursuit au delà de la valeur théorique. Pour les deux derniers composés, on s'en écarte d'autant plus que croît le nombre des radicaux méthoxy —. Le dosage au brome, possible pour la majorité des molécules qui possèdent deux —CO— en β , n'est pas applicable à celles dont les substituants peuvent être bromés ou oxydés.

Dans tous les cas le brome fixé entre les 2 groupements carbonyle déplace quantitativement l'iode de KI, en milieu acide, à raison de 2I par Br fixé ⁽⁴⁶⁾. Le dosage potentiométrique (fig. 26, 1 et 2) est plus précis. Les deux substitutions sont nettement différenciées. Il faut rapprocher de ceci le dosage potentiométrique de la cyclohexanedione 1-2, qui conduit à une courbe analogue (fig. 26, 3).

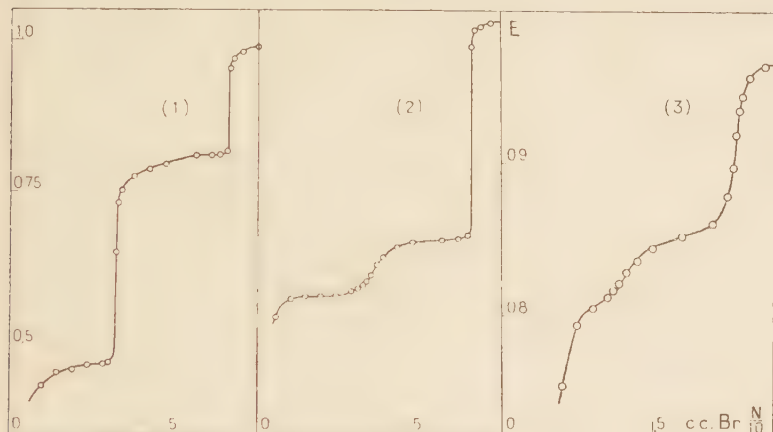


Fig. 26. — Dosage potentiométrique de dicétone α et β .

1) Diméthyl-1-1 cyclohexanedione-3-5.

2) Acétylacétone.

3) Cyclohexanedione-1-2.

Les deux méthodes permettent de doser, dans un mélange, une dicétone α et une dicétone β . En effet, en l'absence de HgSO_4 , les dicétone α ne réagissent pas avec le brome, de même que les acides cétones α ou l'acide oxalique. Lorsque les dicétone α , colorées en jaune, sont présentes, on emploie la méthode potentiométrique. En présence de HgSO_4 et en traitant par KI, seule la dicétone α est dosée, puisque le brome fixé sur la dicétone β déplace quantitativement l'iode de KI.

Il est également possible de doser la somme, en appliquant la méthode indirecte employée pour le dosage des dicétone β , en travaillant en présence de HgSO_4 , et en ajoutant le chlorure de sodium avant le dimédon.

⁽⁴⁶⁾ T. VORTILA, *Ann. Acad. Sci. Fennicæ*, 1938, A 49, n° 1, 110.

CONCLUSION

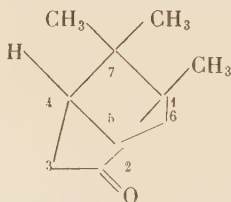
Bien que l'ensemble des résultats acquis permettent de conclure de manière simple le travail entrepris, quelques contradictions apparentes doivent être expliquées.

L'étude polarimétrique des solutions alcooliques de camphoquinone (dispersion rotatoire et diagramme de Darmais), montre la formation d'une forme tautomère de cette dicétone. L'étude des solutions sodiques indique un déplacement de l'équilibre et permet de définir les propriétés optiques de cette forme tautomère. Malheureusement ces résultats ne permettaient pas de déterminer définitivement la nature d'une telle transformation.

Les travaux de H. Moureu ont prouvé que les dicétones α s'énolisent facilement et que, dans certaines conditions, on peut obtenir la forme énolique à l'état de pureté. Dans quelques cas, cette structure est suffisamment stable pour permettre d'en étudier les propriétés physiques.

La molécule de camphoquinone possède un atome d'hydrogène sur le carbone voisin du groupement carbonyle, susceptible de subir une énolisation ; elle est donc capable de donner un tel dérivé tautomère. Cependant, comme le montre l'étude des angles et distances interatomiques, ce qui est possible lorsqu'on s'adresse à la représentation fictive plane ne l'est pas forcément si l'on cherche à donner à la molécule une représentation stéréochimique plus exacte.

De nombreux travaux sur la configuration spatiale de la molécule de camphre ont montré qu'elle avait nécessairement une formule tendue⁽⁴⁷⁾ ⁽⁴⁸⁾, en raison de la présence d'un pont entre les atomes de carbone 1 et 4.



Les calculs des tensions ont été conduits en supposant fixe la structure du noyau hexagonal 1 2 3 4 5 6, structure en bateau du noyau du cyclohexane. En fait, comme l'a parfaitement indiqué M. Delépine⁽⁴⁹⁾, il faut considérer, entre les atomes 1 et 4, trois chaînes

⁽⁴⁷⁾ HUCKEL et FRIEDRICH, *Lieb. Annal.*, 1927, 451, 142.

⁽⁴⁸⁾ P. LIPP et M. HOLL, *Berichte*, 1929, 62, 499.

⁽⁴⁹⁾ M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, 35, 1463.

fermées dont aucune n'a de position privilégiée par rapport aux autres. Les tensions devront être réparties entre ces trois chaînes, de manière que l'équilibre obtenu corresponde à la forme la plus stable possible.

Il est donc probable qu'une conclusion analogue s'impose pour la camphoquinone, molécule très semblable au camphre.

En est-il de même pour sa forme érolique ?

L'atome de carbone en position 4 porte l'hydrogène mobile. Il est facile de voir que l'apparition d'une double liaison entraîne une déformation considérable des angles de valence, alors qu'ils sont sensiblement respectés dans la configuration dicétonique. Il en résulte une grande fragilité de la molécule. Une telle configuration n'a encore jamais été signalée en série terpénique. Cette constatation peut expliquer les résultats négatifs obtenus lors des essais de préparation des dérivés, en particulier d'un éther-sel. Les dégradations très importantes observées lors de la benzoylation ou même de l'acétylation, pourraient être dues à la formation du benzoate ou acétate d'énol, suivie d'une rupture immédiate de ces molécules.

Une conclusion analogue s'impose devant l'impossibilité de fixer le brome sur la double liaison formée en milieu alcoolique.

Avant de démontrer d'une façon formelle la formation d'une forme érolique par précipitation d'un érolate de sodium, j'avais pensé à l'existence possible d'une autre forme tautomère faisant disparaître le groupement chromophore $—CO—CO—$. Cette isomérisie, que l'on n'a observée que pour les composés de la famille du benzile, conduit à une forme époxyde $—C=C—$ incolore.



Une telle constitution de la camphoquinone expliquerait l'impossibilité expérimentale de fabriquer des dérivés caractéristiques de la forme érolique. Elle serait également beaucoup plus stable que la forme érolisée, les tensions étant sensiblement les mêmes que celles de la molécule dicétonique.

Elle est pourtant incompatible avec la formation d'un dérivé sodé ainsi qu'avec l'existence, pour tous les composés isomères obtenus, de la bande d'absorption caractéristique $—CO—$ du camphre, non modifiée, à $5,75 \mu$. Cette bande, dont le coefficient moléculaire d'absorption est toujours constant, a, en effet, été observée dans les spectres infra-rouges des érolates de sodium, de pipéridine et de mono-benzylamine.

Aucune autre forme isomère modifiant la structure du groupement chromophore ne pouvant être envisagée, il faut donc choisir la forme érolique.

Si elle n'a pu être isolée, on en a par contre étudié certaines propriétés.

Le spectre de ses solutions sodiques a été défini dans l'ultraviolet, ainsi que ceux des énoles de pipéridine et de mono-benzylamine.

Son pouvoir rotatoire, qui coïncide avec celui de l'ion énoate en solution sodique, a pu être défini, ainsi que sa dispersion entre les radiations $5\,893\text{ \AA}$ et $5\,460\text{ \AA}$.

D'autre part, son comportement vis-à-vis des agents réducteurs a été étudié. C'est ainsi que sa réduction polarographique diffère de celle de la camphoquinone. En milieu neutre ou alcalin, on est conduit respectivement à un hydroxycamphre ou à un pinacol. Un seul électron intervient en milieu basique alors que deux sont nécessaires en milieu neutre.

Il est remarquable que l'énolisation ne se produise qu'en milieu alcoolique; en effet, les trois premiers alcools de la série acyclique et l'alcool benzylique, qui sont les quatre alcools étudiés, provoquent une mutarotation décelable et relativement importante.

Le cas des phénols semble plus complexe. En effet, si on observe un pouvoir rotatoire inférieur à celui qu'on trouve en général dans les milieux énoisants, on ne remarque aucune mutarotation. Il n'est pas impossible que celle-ci ait lieu avec une vitesse très grande. On ne peut donc conclure définitivement.

En dehors des alcools, les autres solvants ne semblent pas doués de pouvoir énoisant.

Les pouvoirs rotatoires mesurés sont en effet tous de l'ordre de -100° pour la longueur d'onde $5\,893\text{ \AA}$ et -167° pour la longueur d'onde $5\,460\text{ \AA}$. La dispersion, comme on le voit, est très élevée en raison de la proximité de la bande d'absorption du chromophore $-\text{CO}-\text{CO}-$ à $5\,700\text{ \AA}$ environ. Il est d'ailleurs possible que les écarts entre les pouvoirs rotatoires pour différents solvants soient dus à un déplacement de cette bande, ces écarts étant d'autant plus grands que la longueur d'onde monochromatique utilisée est plus voisine de la position de la bande d'absorption.

Ceci ne peut expliquer les variations observées du pouvoir rotatoire avec la concentration, qui peuvent être dues à des attractions entre solvant et soluté, ainsi qu'à la formation de liaisons hydrogène.

Signalons pour terminer que l'action du brome envisagée pour le dosage de la double liaison énoïque, si elle ne conduit pas aux résultats que l'on attendait, a servi de point de départ à l'étude d'un nouveau système oxydant : $(\text{Br}, \text{HgSO}_4)$ dont le potentiel est de $1,45$ volt environ.

L'action de ce système sur la camphoquinone d'abord, puis sur diverses molécules possédant deux groupements $-\text{CO}-$ en α a montré qu'il y avait oxydation par introduction d'un atome d'oxygène entre les deux atomes de carbone des groupements carbonyle, pour

donner, selon les cas, une molécule d'anhydride, de diacide, ou deux molécules d'acide. Une étude détaillée a montré que cette réaction était quantitative et une méthode de dosage a été mise au point. Parmi les dicétones dont le comportement a été étudié, la cyclohexanedione 1-2 ne s'oxyde pas, mais se brome instantanément et le même mode de dosage peut lui être appliqué.

Les dicétones β ne subissent pas la même oxydation. Elles se broment quantitativement; un dosage a été signalé pouvant s'appliquer même dans le cas où la vitesse d'énolisation est très petite.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTE

La coulométrie à potentiel constant.

Vu :

Les membres du jury,
PRETTRE, PARIS, JANIN

VU ET APPROUVÉ :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
DOUIN

VU ET ACCORDÉ LE PERMIS D'IMPRIMER :

Lyon, le 3 mai 1954.

Le Recteur,
ANDRÉ ALLIX

